Eigenschaften von Schwefelsäurenebeln in Abhängigkeit von den Erzeugungsbedingungen

DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität Hamburg

vorgelegt von

HERBERT WILKE
aus Wilhelmshaven

Hamburg 1938

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität Hamburg
auf Antrag von Herrn Professor Dr. H. H. Schlubach.

Hamburg, den 18. Dezember 1937. Professor Dr. Klatt, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck: A. Preilipper, Hamburg 11, Admiralitätstr 16 / Fernruf 36 50 89

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Remy vom Juli 1936 bis August 1937 im Chemischen Staatsinstitut der Hansischen Universität ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Remy sage ich für die gütige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden ließ, meinen aufrichtigen Dank.

Hamburg, im Oktober 1937.

Herbert Wilke.

MEINEN ELTERN!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548128_0246

INHALT.

I. Einleitung 9

II. Bedeutung der Teilchengröße für die Eigenschaften der Aerosole .. 11

A. Allgemeines 11

B. Eine versuchstechnische Schwierigkeit und deren Behebung 11

C. Die Bestimmung der Teilchengröße aus der Absinkgeschwindigkeit der oberen Nebelgrenze 12

a) Anwendungsbereich der Meßmethode 12

b) Berechnung der Teilchenradien 13

c) Erzeugung der Nebel und Beobachtung der Fallgeschwindigkeit 14

d) Ausführung der Messung und Aufnahme der Fallkurven 17

e) Auswertung der Fallkurven 19

f) Diskussion der Sedimentationskurven 21

g) Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung nach der Sedimentationsmethode 24

D. Bestimmung der Teilchengröße von Schwefelsäurenebeln nach der Zähl-Wägemethode 30

1. Erzeugungsbedingungen und Erzeugungsapparatur für Schwefelsäurenebel 32

2. Experimentelle Bestimmung der Einzelgrößen 35

a) Bestimmung der Teilchenzahl 35

b) Bestimmung der Massenkonzentration 44

c) Bestimmung der Elektrolytkonzentration 48

d) Bestimmung der Absorption durch eine Drechsel-Waschflasche 53

e) Berechnung der mittleren Teilchenradien 55

E. Diskussion der Meßergebnisse 58

a) Elektrolytkonzentrationskurve 59

b) Massenkonzentrationskurve 60

c) Teilchenzahlkurve 65

d) Teilchenradienkurve 69

e) Absorption von Schwefelsäurenebeln durch eine Drechsel-Waschflasche 70

III. Zusammenfassung 76

Literaturverzeichnis 78

I. Einleitung.

Für diejenigen Zweige der Wissenschaft und Technik, die sich mit Schwebstoffen in Gasen befassen, ist die Darstellung leicht reproduzierbarer Aerosole von großer Bedeutung. Die meisten Darstellungsarten wohldefinierter Nebel und Stäube bieten jedoch erhebliche apparative Schwierigkeiten.

Von H. Remy wird seit Jahren eine Erzeugungsmethode von Schwefelsäureaerosolen benutzt, welche sich durch ihre große Einfachheit auszeichnet. Trotzdem vermag sie durch geeignete Veränderung der Darstellungsbedingungen Nebelteilchen mit sehr verschiedenen Eigenschaften zu liefern. Die Methode besteht im Prinzip darin, daß man aus einer Gaswaschflasche mit rauchender Schwefelsäure einen mit Schwefelsäure- bzw. Oleumteilchen beladenen Luftstrom abbläst und diese primären Kerne in einer zweiten Waschflasche mit Wasser sättigt.

Wegen der sehr leichten und genauen Bestimmungsmöglichkeit des Schwefelsäuregehaltes mittels Leitfähigkeitsmessung sind diese Nebel besonders geeignet zur Prüfung der Absorptionsleistung von Schwebstoffiltern (1—5).

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, läßt sich auch die Gesamtmasse der aerokolloid verteilten Schwefelsäure sehr einfach durch Abfangen mittels geeigneter Filter, die auf der gewöhnlichen analytischen Waage gewogen werden, bestimmen.

Wichtig für alle aerokolloiden Untersuchungen ist die Darstellbarkeit von Teilchen mit genau definierter Oberfläche. Die Einhaltung der Kugelgestalt bei Schwefelsäurenebeln, die auch nach weitgehender Koagulation gewährleistet ist, ermöglicht eine genaue Größenbestimmung und eine einwandfreie Angabe der Dichte des Einzelteilchens; die undefinierte Dichte mancher sonstigen aggregierten Teilchen beeinträchtigt häufig die Sicherheit der aus Aerosoluntersuchungen gezogenen Folgerungen (6).

Die Hauptbedingung, die für Untersuchungen über Aerokolloide immer gefordert wird, die Isodispersität der Systeme, ist, wie im folgenden gezeigt wird, bei den Schwefelsäurenebeln weitgehend erfüllt, wenn man bestimmte Erzeugungsbedingungen einhält. Dieser Vorteil ist besonders hervorzuheben, da alle anderen bekannten Darstellungsverfahren für derartig hoch konzentrierte Aerosole, wie sie nach der Methode Remy entstehen, stark polydisperse Systeme liefern.

Nur die große Hygroskopizität der Schwefelsäurenebel ist oft störend und kann ihre Verwendung für manche Zwecke verbieten. Im übrigen aber machen die angeführten Eigenschaften die Schwefelsäurenebel zu einem sehr geeigneten Hilfsmittel für Untersuchungen über Absorption, Koagulation, Stoßvorgänge, Adsorptionserscheinungen usw.

---

(1)—(5) siehe Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

Es ist daher eine genaue Kenntnis der Abhängigkeit der Nebeleigenschaften von den Erzeugungsbedingungen wünschenswert. Untersuchungen hierüber sind schon früher von H. Remy (7) begonnen worden.

Die früher gefundene Tatsache, daß sich die Eigenschaften der Aerosole wesentlich verändern, wenn die SO_3-Konzentration des zum Abblasen verwendeten Oleums verändert wird, ermöglicht es, auf einfache Weise verschiedenartige Nebel zu erzeugen. Ferner ergibt sich eine grundlegende Änderung des Nebelcharakters durch verschieden starke Beladung des zum Abblasen verwendeten Luftstromes mit Wasserdampf. Ferner ermöglicht die Hygroskopizität der Nebel noch nach der Darstellung eine Veränderung durch verschieden starke Sättigung mit Wasserdampf. So ist die Möglichkeit gegeben, einen jeweils für Untersuchungszwecke geeigneten Nebel zu erzeugen, sobald man die Abhängigkeit der Eigenschaften von den Erzeugungsbedingungen genau angeben kann.

Die Gesetzmäßigkeiten dieser Abhängigkeit festzustellen und womöglich ihre Ursachen aufzuklären, war das bei dieser Arbeit ins Auge gefaßte Ziel.

Nachdem durch die bereits erwähnte Arbeit von H. Remy und Mitarbeitern (3) im Zusammenhang mit Absorptionsmessungen an Schwefelsäurenebeln nachgewiesen wurde, daß bei veränderter SO_3-Konzentration des Oleums eine veränderte Elektrolytkonzentration* und eine veränderte Absorbierbarkeit* der Nebel auftritt, ergab sich die Frage, wodurch die Änderung der Absorptionswerte bedingt wurde. Offenbar kann sie nur auf der *Verschiedenartigkeit* der Nebel beruhen. Es galt also festzustellen, *welche* Eigenschaften der Nebel durch den SO_3-Gehalt des Oleums beeinflußt werden und inwieweit diese Eigenschaften für die Absorbierbarkeit der Nebel von Bedeutung sind.

* Nähere Definition dieser Begriffe s. Seite 30.

II. Die Bedeutung der Teilchengröße für die Eigenschaften der Aerosole.

A. ALLGEMEINES.

Der Weg, der zur Lösung des gestellten Problemes beschritten wurde, bestand darin, daß möglichst viele, voneinander unabhängige Eigenschaften der Nebel in ihrer Abhängigkeit von den Erzeugungsbedingungen gemessen wurden. Durch Kombination dieser so erhaltenen Eigenschaftskurven sollte versucht werden, einen Einblick in die Absorptionsbedingungen zu gewinnen. Aus einer kritischen Betrachtung der Eigenschaftskurven lassen sich ferner Rückschlüsse auf den Vorgang der Aerosolbildung und der Wasserbeladung hygroskopischer Kerne ziehen.

Das Hauptcharakteristikum eines Aerosols ist nun zweifellos seine Teilchengröße; denn von ihr hängen fast sämtliche Eigenschaften des aerodispersen Systems ab. Es liegt die Vermutung nahe, daß auch für die Absorption durch Flüssigkeiten die Teilchengröße von ausschlaggebender Bedeutung ist. Deshalb ist die Hauptaufgabe der folgenden Untersuchungen die Klärung der Abhängigkeit der Größe der Einzelteilchen von der Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure, aus der sie abgeblasen sind.

Zur Bestimmung der Teilchengröße wurden aus den verschiedenen Meßmethoden (8) zwei unabhängige Bestimmungsarten ausgewählt:

1. Die makroskopische Beobachtung der Fallgeschwindigkeit der Nebel im Erdschwerefeld.
2. Die sogen. Zählwägemethode, die es gestattet, bei bekannter Oberflächengestalt den Teilchenradius zu berechnen, wenn die Teilchenzahl und die gesamte aerokolloid in der Raumeinheit verteilte Masse bekannt ist.

Die für die Methode 2 erforderlichen Einzeluntersuchungen geben zugleich eine fast vollständige Charakterisierung der nach der Methode Remy unter verschiedenen Bedingungen erzeugten Nebel. Gleichzeitig hat man die Möglichkeit, aus dem Vergleich der beiden unabhängig voneinander gewonnenen Teilchengrößen Rückschlüsse auf die Genauigkeit und Anwendungsmöglichkeit dieser für Aerosole besonders wichtigen Bestimmungsarten zu ziehen.

B. EINE VERSUCHSTECHNISCHE SCHWIERIGKEIT UND DEREN BEHEBUNG.

Will man eine lückenlose Abhängigkeitskurve durch sämtliche Konzentrationsgebiete der rauchenden Schwefelsäure aufnehmen, so stößt man beim Abblasen aus Säuren mit mittleren SO_3-Konzentrationen auf einige experimen-

telle Schwierigkeiten. In dem Bereich von 35—50% SO_3 ist nämlich das Oleum bei Raumtemperatur fest. Während des Abblasens muß aber natürlich die Säure in der Waschflasche immer flüssig sein. Andererseits war es erforderlich, alle Messungen bei Raumtemperatur auszuführen. Wäre aus erwärmtem Oleum abgeblasen worden, so würde sich der SO_3-Dampfdruck, der die Eigenschaften des Aerosols weitgehend bestimmt, geändert haben. Auch darf bei der *unterkühlten* Säure keine teilweise Kristallisation eintreten, da diese undefinierte Dampfdruckveränderungen hervorrufen würde; denn die hierbei freiwerdende Kristallisationswärme ruft eine Dampfdruckerhöhung hervor, während andererseits der Dampfdruck über der kristallisierten Pyroschwefelsäure niedriger sein muß als über der unterkühlten Säure.

Durch einen Kunstgriff ist es mir nun gelungen, das Oleum in dem kritischen Gebiet so zu unterkühlen, daß selbst beim intensiven Abblasen aus Pyroschwefelsäure, die einen Schmelzpunkt von etwa 35° hat, bei der normalen Versuchstemperatur von 20° keine Kristallisation eintritt. Erhitzt man nämlich das Oleum bis nahe zum Siedepunkt und hält es etwa eine halbe Stunde auf dieser Temperatur, so wird die Säure auch bei längerem Durchblasen von Luft nicht fest. Die Kristallisation tritt dann oft erst nach Wochen ein. Auch wenn man hochkonzentriertes Oleum auf einen SO_3-Gehalt von 45% verdünnt, so bleibt dieses Gemisch, da es noch keine Kristallkeime enthält, ebenfalls lange flüssig. Eine Erklärung findet dieses Ergebnis durch die Arbeiten von W. T. Richards (9).

Da mit der Möglichkeit einer Diskontinuität der Nebeleigenschaften bei bestimmten Oleumkonzentrationen zu rechnen war, war es von Wichtigkeit, daß das freie SO_3 in der rauchenden Schwefelsäure möglichst genau bestimmt wurde.

C. DIE BESTIMMUNG DER TEILCHENGRÖSSE.

1. Bestimmung der Teilchengröße aus der Absinkgeschwindigkeit der oberen Nebelgrenze.

Diese von Townsend (10) zuerst angewandte Methode wurde schon bei früheren Untersuchungen über Schwefelsäurenebel von H. Remy (11) benutzt.

Die Ausführung der Messung ist einfach. Sie besteht darin, daß man die Sedimentation einer Nebeloberfläche in einem Glaszylinder verfolgt. Trägt man die Fallstrecken in Abhängigkeit von der Fallzeit in ein Achsenkreuz ein, so läßt sich aus der erhaltenen Fallkurve die Größe des fallenden Teilchens in jedem Zeitpunkt bestimmen.

a) Anwendungsbereich der Methode.

Die Methode ist zur Bestimmung von Teilchengrößen nur dann anwendbar, wenn das zu untersuchende Aerosol eine große Gewichtskonzentration besitzt, d. h. wenn die Dichte des Systems beträchtlich höher liegt, als die des umgebenden Gasmediums. Nur in diesem Fall kann die obere Grenzfläche so stabil sein, daß sich der Nebel als Ganzes wie eine Flüssigkeit im Schwerefeld der Erde verhält, daß also die obere Grenze horizontal liegt. Diese Bedingung ist für die hier untersuchten Schwefelsäurenebel erfüllt. Die Dichte der hochkonzentrierten Systeme liegt etwa um 25% höher als die Dichte der

Luft, während für die Nebel mit den geringsten Konzentrationen dieser Unterschied nur 1,5% beträgt*.

Es ist mittels dieser Methode allerdings nur möglich, den Radius der *kleinsten* im Aerosol vorhandenen Teilchen zu bestimmen, da diese naturgemäß am langsamsten fallen. Jedoch ist selbst bei einer weitgehenden Isodispersität dieser Nebel, die durch die scharfe Trennungsfläche Nebel—Luft gekennzeichnet ist, mit einer gewissen Größenverteilung zu rechnen. Dies folgt schon aus einer kritischen Betrachtung der Entstehungsbedingungen**. Auch die Beobachtung der Lichtzerstreuung in der Oberflächenschicht läßt darauf schließen. Während nämlich in den ersten Minuten der Sedimentation die Nebel vollkommen homogen erscheinen, tritt bei längerer Beobachtungsdauer eine Zunahme der Durchsichtigkeit in den oberen Schichten ein. Besonders gut zu beobachten ist dieser Effekt bei Nebeln, die aus Oleum von geringem SO_3-Gehalt abgeblasen werden, d. h. deren Konzentration von vornherein sehr gering ist. Aber auch bei diesen Nebeln ist die obere Grenze über lange Zeiten (beobachtet bis zu 25 min) scharf ausgeprägt und horizontal. Bei den dichten Nebeln aus hochprozentigem Oleum läßt sich obiger Effekt nicht beobachten, obwohl diese Systeme wesentlich stärker polydispers sein müssen als die dünnen. Hier ist wohl die Teilchengröße der kleinsten Teilchen so bedeutend, daß ein Ausfallen der großen Teilchen aus der obersten Sedimentationsschicht keine Änderung in der Lichtzerstreuung hervorruft.

Die Bestimmung der Absinkgeschwindigkeit der *unteren* Nebelgrenze zwecks Ermittlung des *größten* Teilchenradius gelang nicht. Hierbei tritt nämlich die Dichte des Nebelsystems als Ganzes in Erscheinung. Die Fallgeschwindigkeit einer derartigen Nebelwolke ist eine bedeutend höhere als die des Einzelteilchens, das in einem allseitig begrenzten und homogen ausgefüllten System fällt. F. v. Hahn diskutiert in seinem Buch „Dispersoidanalyse" eingehend diese Grenzbedingungen für die Anwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes (12).

b) Berechnung der Teilchenradien.

Die Kenntnis der Fallgeschwindigkeit kleiner Teilchen unter dem Einfluß der Schwerkraft ermöglicht eine Berechnung der Teilchenradien mittels der von Stokes entwickelten und von Cunningham für die molekulare Diskontinuität des Fallmediums korrigierten Formel. Die Fallgeschwindigkeit v eines kugelförmigen Teilchens mit dem Radius r ist hiernach durch folgende Gleichung gegeben:

$$v = \frac{2}{9} r^2 . g . \frac{d_1 - d_2}{\eta} \left(1 + A . \frac{1}{r}\right)$$

Hierin ist:

g — Erdbeschleunigung
d_1 — Dichte des fallenden Körpers
d_2 — Dichte des Dispersionsmittels
η — Spez. Reibung des Dispersionsmittels.

Die Größe d_2 ist bei Aerosolen gegenüber d_1 zu vernachlässigen. Unzulässig ist es aber, d_1 für Schwefelsäurenebel gleich der Dichte des reinen Wassers zu setzen. Wie die Messungen des Abschnittes D zeigen, bestehen die

* Die Dichte ist additiv aus der Luftmasse und der Nebelmasse berechnet.
** Siehe Seite 34.

hier in Frage kommenden Nebeltröpfchen aus ziemlich konzentrierter Schwefelsäure, deren Dichte zwischen 1,01 und 1,24 schwankt. Die in der Tabelle 7 T angegebenen Werte für die Dichten der Nebelteilchen aus den verschiedenen Oleumkonzentrationen werden auch für diese Radienbestimmungsmethode verwendet. Der Wert für η beträgt für Luft von 20°: $1{,}83 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} g sec^{-1}.

Das sogenannte Cunninghamsche Zusatzglied $(1 + A \frac{l}{r})$ enthält die Konstante A, die vom elastischen, bzw. unelastischen Zusammenstoß der Moleküle des Mediums mit den dispergierten Teilchen abhängt. Für Aerodispersoide ist A = 1,63 (Cunningham). l ist die mittlere freie Weglänge der Molekeln des Fallmediums; für Luft also $0{,}95 \cdot 10^{-5}$ cm. r ist der Teilchenradius. Aus den Berechnungen von F. v. Hahn (13) geht hervor, daß bei Radien von 10^{-5} cm dieses Zusatzglied einen großen Einfluß auf den berechneten Wert von r hat. Da bei den untersuchten Nebeln die Radien zwischen 2 und $9 \cdot 10^{-5}$ cm schwankten, darf man für das Korrektionsglied nicht einfach einen konstanten Faktor einsetzen, sondern es muß die quadratische Gleichung nach r aufgelöst werden. Es wird dann

$$r = -\frac{A \cdot l}{2} + \sqrt{\frac{A^2 \cdot l^2}{4} + \frac{9v \cdot \eta}{2g \cdot d_1}}$$

Setzt man die numerischen Werte für die Konstanten ein, so ergibt sich

$$r = \left(\sqrt{0{,}600 + 8.39 \cdot \frac{v'}{d}} - 0{,}774\right) \cdot 10^{-5}\text{cm}$$

Hierin ist $v' = v \cdot 10^3$.

c) Erzeugung der Nebel und Beobachtung der Fallgeschwindigkeit.

Die Nebelerzeugung für die Teilchengrößenbestimmung weicht etwas von der früher von Remy benutzten Versuchsanordnung ab. Um besser definierte Erzeugungsbedingungen zu erhalten, wurden die Nebel nicht mittels eines mit Wasserdampf beladenen Luftstromes abgeblasen, sondern mit einem vorher sorgfältig getrockneten und von Keimen befreiten Luftstrom. Es stellte sich aber im Verlauf der Untersuchungsreihen im Abschnitt D heraus, daß sich diese Nebel weitgehend von denen unterscheiden, die mittels der früheren Methode erzeugt wurden. Worin dieser Unterschied besteht, wird im Abschnitt D erläutert werden. Es dürfen also diese Meßergebnisse nicht ohne weiteres auf die der früheren Untersuchungen bezogen werden.

Der Aufbau der Apparatur geht aus der Abb. 1 hervor.

Der nebeltragende Luftstrom, der bei 1 in die Apparatur eintritt, wird in dem Chlorcalcium-Turm 2 vorgetrocknet, passiert dann die Sicherheitsflasche 3 und zum intensiven Trocknen die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche 4. Etwa mitgerissene Schwefelsäuretropfen und andere Kondensationskerne werden in dem Wattefilter 5 abgefangen. Das Nadelventil 6 gestattet es, den Luftstrom, dessen Geschwindigkeit mittels eines Riesenfeldschen Strömungsmesser 7 bestimmt werden kann, genau zu regulieren. In der Waschflasche 8 befindet sich eine 3—4 cm hohe Schicht rauchender Schwefelsäure. Die Waschflasche 9 ist 7 cm hoch mit Wasser angefüllt. Sie dient zum

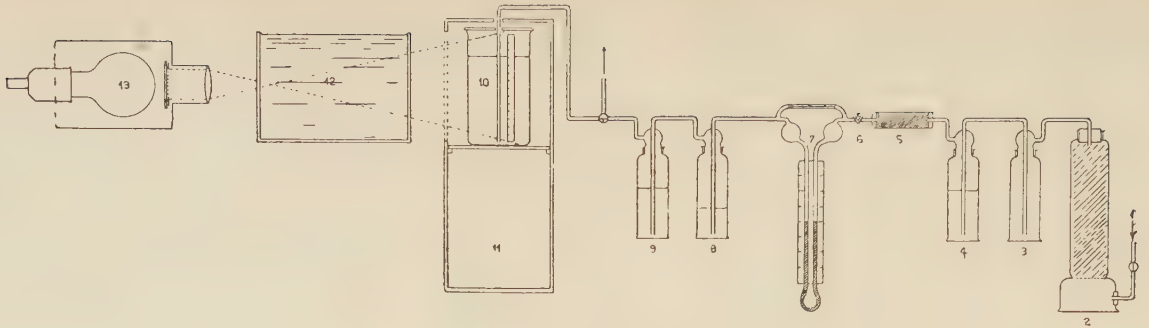

Abb. 1.

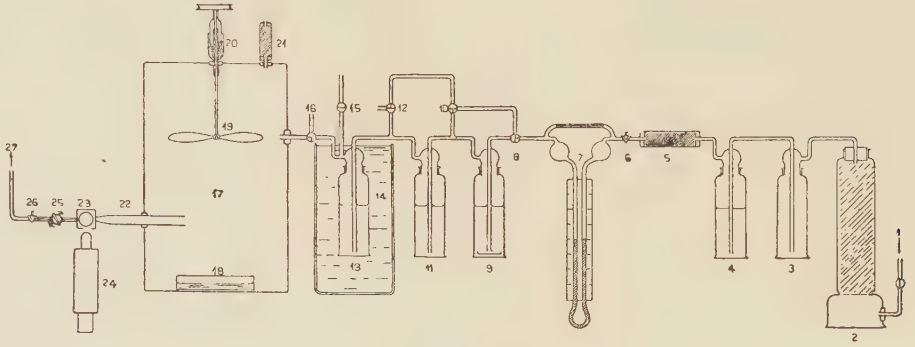

Abb. 2.

Apparatur zur Teilchengrößenbestimmung von Schwefelsäurenebeln.

Beladen des aus Oleumtröpfchen bestehenden Nebels mit Wasser. Ein Dreiweghahn verbindet die Erzeugungsapparatur einmal mit dem Abzug, zum anderen mit dem Sedimentiergefäß 10. Hierdurch ist es möglich, beim Abblasen der Nebel diese erst bis zur Einstellung eines konstanten Nebelstromes ins Freie zu leiten. Früher von H. Remy und seinen Mitarbeitern gewonnene Erfahrungen hatten gezeigt, daß eine Konstanz der Zusammensetzung der aus rauchender Schwefelsäure abgeblasenen Nebel schon nach sehr kurzer Zeit eintritt. Danach ergab sich nämlich durchweg schon bei der von mir benutzten Strömungsgeschwindigkeit nach etwa 2 min Konstanz der Elektrolytkonzentration. Ein drei bis vier Minuten langes Abblasen der Nebel konnte daher als für die Erzeugung einheitlicher Nebel sicher ausreichend betrachtet werden. Es ergab sich freilich, daß dies mit der Einschränkung gilt, daß die Apparatur bereits zum Durchleiten von Nebeln gebraucht worden sein muß. Die Erklärung hierfür wird später gegeben.

Bei der Fallgeschwindigkeitsmessung wurde also so verfahren, daß die Nebel zunächst 3—4 min ins Freie geleitet und dann durch Umschalten des Hahnes in das als Beobachtungsgefäß dienende Becherglas 10 von 600 ccm Fassungsvermögen geleitet wurden. Das Becherglas wird vor jeder Messung fettfrei gemacht und gut mit destilliertem Wasser ausgeschwenkt. Damit sich die Nebel dauernd in wasserdampfgesättigter Luft befinden, läßt man ein wenig Wasser am Boden des Becherglases. Die nebelführenden Leitungen müssen aus Glasrohr mit großem inneren Querschnitt bestehen, da sonst zu viele Nebelteilchen von dem Zuleitungsrohr abgefangen werden.

Die Beobachtung der Absinkgeschwindigkeit der oberen Nebelgrenze wurde wesentlich dadurch erleichtert, daß das Sedimentationsgefäß in einem innen geschwärzten Holzkasten 11 stand, der seitlich einen Schlitz zur Beleuchtung trug und vorn so weit abgedeckt war, daß nur die Skala auf dem Gefäß zu sehen war. Dadurch wurde der Sedimentationsraum gegen Temperaturschwankungen geschützt. Das ist sehr wichtig, denn die durch geringe Temperaturschwankungen bedingten Konvektionsströme stören die Lage der empfindlichen Sedimentationsebene, und dies bildet die stärkste Fehlerquelle für die Teilchengrößenbestimmung nach dieser Methode.

Sehr störend macht sich bei der Beobachtung der Nebelgrenzfläche die Gefäßwand bemerkbar. Man findet bei den meisten Messungen, daß der Nebel am Rande entweder stark emporgezogen wird, oder wesentlich tiefer liegt als die normale Nebelgrenze in der Mitte des Gefäßes. Um diesen Randfehler auszuschalten, wird mittels der Beleuchtungsvorrichtung 13 ein 1 cm breites paralleles Lichtbündel durch den Nebel geschickt. Der dadurch entstehende Tyndallkegel zeichnet scharf die Trennungsfläche Nebel—Luft in der Mitte des Gefäßes, ohne daß die durch den Rand bedingten Ungenauigkeiten stören. Um die Wärmewirkung dieser Beleuchtung auszuschalten, wird zwischen Linse und Sedimentiergefäß eine 26 cm lange Schicht verdünnter Kupfersulfatlösung 12 geschaltet. Werden die Wärmestrahlen nicht absorbiert, so steigen die Nebel im Bereich des Tyndallkegels auf. Die Fallstrecken werden an einer außen am Zylinder angebrachten Zentimetereinteilung mit Hilfe einer einfachen Visiereinrichtung parallaxenfrei abgelesen. Am besten läßt sich die Messung durchführen, wenn man in einem spitzen Winkel gegen den einfallenden Strahl beobachtet. Dadurch mißt man die Lage einer großen Nebeloberfläche und schaltet somit kleine örtliche Schwankungen aus.

Die zur Erzeugung der Nebel verwendete rauchende Schwefelsäure wurde

durch Verdünnen des etwa 80%igen Oleums von Schering-Kahlbaum erhalten. Zum Entfernen des SO_2 wurde ein Kilogramm der konzentrierten Säure mit 2 g Chromtrioxyd versetzt. Dieser Zusatz muß bei der Einwaage für die Analyse berücksichtigt werden, da andernfalls diese 0,14% Cr_2O_3 im konzentrierten Oleum schon einen Fehler von 0,15—0,20% SO_3 bei der Gehaltsbestimmung ausmachen. Überhaupt muß die Analyse des Oleums mit größter Genauigkeit erfolgen, da ein kleiner Fehler bei der Einwaage bzw. bei der Titration, als großer Fehler in den errechneten SO_3-Gehalt eingeht. Die größte Genauigkeit ließ sich erreichen, wenn nach der Vorschrift von Treadwell (14) verfahren wurde unter Verwendung einer Einwaage von 1 g Oleum und Titration mit 0,5 n-NaOH.

Die in Spalte 2 der Tabelle 2 angegebenen mittleren SO_3-Gehalte eines Versuches sind dadurch gewonnen, daß je zwei Bestimmungen der Konzentration vor und nach dem Abblasen gemacht wurden und diese dann gemittelt wurden. Die Abweichungen der Parallelbestimmungen waren nie größer als 0,5% SO_3. Der Fehler des Mittelwertes kann zu 0,3% angenommen werden. Die Abnahme des SO_3-Gehaltes während eines Versuches hängt von der Menge der durchströmten Luft ab. (Ein Versuch erfordert etwa 7—10 l Luft.) Für konzentrierte Säuren beträgt sie bis zu 3% SO_3, während für niedrige Konzentrationen etwa 0,5% SO_3 gemessen wurde.

d) Ausführung der Messungen und Aufnahme der Fallkurven.

Die Messung der Fallgeschwindigkeit der oberen Nebelgrenze wurde folgendermaßen ausgeführt: Das Sedimentationsgefäß wurde etwa 10—12 cm hoch mit Nebel angefüllt. Beim Abstoppen des Nebelstromes wurde die Zeit, die vom Beginn des Einleitens t = 0 rechnet, auf $^1/_5$ Sek. genau ermittelt. Nun begann das Absinken der Grenzfläche, deren Lage in möglichst kleinen Zeitintervallen auf mm genau abgelesen wurde. Traten trotz der oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln stärkere Fluktuationen ein, so wurde der betreffende Versuch verworfen. Nach jeder Messung wurde das Sedimentationsgefäß erneut mit Wasser ausgespült.

Da die Wiedergabe von sämtlichen 90 ausgewerteten Fallkurven zu viel Raum beanspruchen würde, sei als Beispiel der Kurvenaufnahme und Auswertung die Kurve III von Versuch 11 (s. Tab. 2) angeführt.

In Fig. 1 sind die Meßdaten der Tab. 1 in ein Koordinatensystem eingetragen, und zwar als Ordinaten die Fallstrecken und als Abszissen die dazu gehörigen Fallzeiten. Zur Zeit t = 0 wurde mit dem Einleiten der Nebel begonnen, beim Zeitpunkt A der Nebelstrom abgestoppt. Die aufgenommenen Meßpunkte liegen innerhab der Ablesegenauigkeit sehr gut auf einer stetigen Fallkurve.

Ein Bild von der Übereinstimmung der einzelnen Fallkurven, von denen im Durchschnitt drei für eine Säurekonzentration aufgenommen wurden, gibt Fig. 2. Die Kurve ist derart gewonnen worden, daß die vier einzeln aufgenommenen Fallkurven eines Versuches so gegeneinander verschoben wurden, daß der erste Meßpunkt für alle Nebel mit gleichem Alter derselbe ist. Die verhältnismäßig geringe Streuung der Werte um die gezogene Mittelkurve ist bei der einfachen Meßanordnung und der Temperaturempfindlichkeit der Nebel erstaunlich. Die maximale Streuung der meisten Werte überschreitet nicht den Betrag von ± 2 mm. Fällt dagegen eine Kurve ziemlich stark von den Mittel-

Tabelle 1.

Fallzeit in Min.	Skalenteile in cm	Fallzeit in Min.	Skalenteile in cm
0,93	5,5	6,43	8,0
1,60	5,7	7,17	8,5
2,00	5,8	7,83	9,0
2,43	6,0	8,50	9,5
2,93	6,2	9,10	10,0
3,25	6,4	9,75	10,5
3,75	6,6	10,17	11,0
4,25	6,8	10,75	11,5
4,50	7,0	11,43	12,0
5,10	7,3	12,00	12,5
5,66	7,6	12,93	13,4

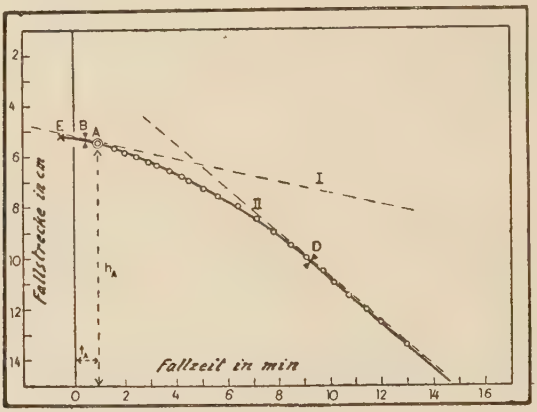

Fig. 1.

Beispiel der Fallkurvenaufnahme und Auswertung.

Fig. 2.

Zusammenfassung von vier Einzelkurven einer Messung.

werten ab, wie es bei einer Meßreihe der Fig. 2 der Fall ist, so zeigt dies an, daß der Nebelstrom vor dem Füllen des Sedimentationsgefäßes noch nicht konstant war. Solche Versuche wurden nicht mit ausgewertet.

e) Auswertung der Fallkurven.

Betrachtet man Fig. 1, so stellt die Kurve die Funktion $s = f(t)$ dar, wenn s der in der Zeit t zurückgelegte Weg ist. Die Tangente an diese Kurve in einem beliebigen Punkt liefert durch den Winkel mit der Abszisse die Steigung $\frac{ds}{dt}$ in diesem Punkt. $\frac{ds}{dt}$ von der Funktion $s = f(t)$ stellt aber die in einem Punkt vorhandene Geschwindigkeit dar. Durch Ablesen der Steigung der Tangente erhält man also unmittelbar die gesuchte Fallgeschwindigkeit v. Wie man sieht, nimmt $\frac{ds}{dt}$ in der ersten Zeit des Nebeldaseins ständig zu, d. h. die Fallgeschwindigkeit und dementsprechend die Teilchengröße wächst an mit dem Alter des Nebels. Diese Erscheinung ist erstmalig von H. Remy (11) festgestellt worden. Dieses Anwachsen der Teilchengröße ist später bei allen untersuchten Aerosolen beobachtet worden. Es ist durch die rasche Agglomeration* der Teilchen bedingt.

Verlängert man die Beobachtungsdauer bis zu 20—25 min, so findet man bei jedem hier untersuchten Nebel, daß die Fallgeschwindigkeit konstant wird, d. h. daß diese Teilchengrößenzunahme langsam gegen Null geht. Diese konstante Endgeschwindigkeit, die schon von H. Remy in der erwähnten Arbeit (11) auch an Ammonchloridaerosolen beobachtet wurde, ist ebenfalls durch ganz andersartige Untersuchungen an den verschiedensten Aerosolen bestätigt worden (15, 16). Es zeigte sich nämlich, daß sich in allen aerodispersen Systemen die Zahl der Teilchen und damit auch deren Größe von einem bestimmten Zeitpunkt ab nicht mehr oder nur sehr wenig ändert. Das heißt aber, daß alle gealterten Aerokolloide in bezug auf die *Koagulation* beständig sind. Es tritt jetzt also nur noch der andere Faktor in Erscheinung, der für die „Beständigkeit" eines Aerosols maßgebend ist, das ist die *Sedimentation*. Beide Faktoren überlagern sich bei den aufgenommenen Fallkurven in dem anfänglichen Kurvenstück von E bis D.

Die *konstante Endgeschwindigkeit*, die durch Auswertung der Tangente II erhalten wird, ist für jede aufgenommene Fallkurve der verschiedenen Nebel bestimmt worden. Für jeden Versuch ist der Mittelwert aus diesen Bestimmungen in der Spalte 4 der Tab. 2 eingetragen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Bestimmung der Teilchengröße in einem *frühen Zeitpunkt* des Nebeldaseins am wichtigsten, da zur Erklärung der Absorption nur Teilchen herangezogen werden können, die dasselbe Alter besitzen wie diejenigen Teilchen, welche bei den Absorptionsversuchen das Absorptionsgerät passierten. Um vergleichbare Werte für die Größe der Teilchen kurz nach der Darstellung zu gewinnen, ist es notwendig, für alle Fallkurven einen Punkt B *gleichen Nebelalters* zu bestimmen, in welchem die Tangente I ge-

---

* Der Ausdruck *Agglomeration* wird hier zum Unterschied von der allgemeinen Koagulation verwendet, für den Fall, daß sich, wie es bei Schwefelsäurenebeln im Gegensatz zu vielen anderen Aerosolen der Fall ist, die Teilchen unter Bildung von *Kugeln* vereinigen.

zogen wird, die es gestattet, die Geschwindigkeit der Nebel in diesem Zeitpunkt zu ermitteln.

Betrachtet man den Augenblick, in welchem der nebelführende Luftstrom aus der Oberfläche der rauchenden Schwefelsäure heraustritt, als Zeitpunkt der Nebelbildung*, so hängt es im wesentlichen von der Strömungsgeschwindigkeit des Nebelstromes und von der Größe des Luftraumes in den Waschflaschen 8 und 9 ab, in welchem Alter sich der Nebel befindet, der in das Sedimentationsgefäß eintritt. Der „*freie Raum*", d. h. der Raum, der von den Nebeln vom Verlassen der Oberfläche der rauchenden Schwefelsäure bis zum Austritt aus der Erzeugungsapparatur ausgefüllt werden muß, betrug etwa 250 cm^3. Daraus berechnet sich für eine Strömungsgeschwindigkeit von 500 cm^3/min., wie sie bei den meisten Versuchen verwendet wurde, das durchschnittliche Nebelalter im Augenblick des Eintritts in das Sedimentationsgefäß zu 30 sec. Der Punkt E in Kurve 1 stellt demnach den Moment der Nebelbildung dar, da zur Zeit $t = 0$ mit dem Einleiten begonnen wurde. Der Nebel hat dann also beim Beginn der Beobachtung das Alter t_A + 30 sec. Der Punkt E liegt auf der über A hinaus extrapolierten Fallkurve. Da dieses Stück AE nicht durch Meßpunkte belegt werden kann und auch kurz nach dem Abstoppen des Nebelstromes im Punkt A die Ablesung wegen kleiner unvermeidlicher Fluktuationen nicht sehr genau ist, ist dieser Kurvenast für Teilchengrößenbestimmungen nur mit Vorsicht zu benutzen.

Würde man eine Berechnung der Anfangsgeschwindigkeit für den Punkt E durchführen wollen, so würden schon durch die Natur der Nebel sehr stark voneinander abweichende Ergebnisse resultieren. Es muß nämlich in diesem Punkt der Nebel infolge der ungeheuren Kleinheit der Primärteilchen sehr schnell agglomerieren, so daß hier in kleinsten Zeiträumen sehr große Teilchengrößenveränderungen vorkommen können. Ferner sind die zu dem Zeitpunkt wirklich bestehenden Teilchen gar nicht dieselben wie diejenigen, die durch Extrapolation der Kurve gefunden werden, da die etwa im Zeitpunkt $t = 0$ erfolgende Beladung mit Wasser die Nebel grundlegend ändert.

Im Teil D der Arbeit wurde die ultramikroskopische Größenbestimmung an Nebeln ausgeführt, die ein Alter von einer Minute besaßen. Aus dem Grunde wurde auch bei den hier besprochenen Versuchen die Anfangsgeschwindigkeit der fallenden Nebel nach derselben Zeit bestimmt, d. h. bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 500 cm^3/min zum Zeitpunkt $t = 0{,}5$ min im Punkt B. Je näher nun B an A liegt, desto genauer kann die Bestimmung der Steigung der Kurve werden. Das wäre durch eine erhöhte Geschwindigkeit des zum Abblasen verwendeten Luftstromes zu erreichen. Dadurch würden nämlich B und A näher zusammenrücken, gleichzeitig aber eine stärkere Fluktuation des Nebels im Sedimentiergefäß erfolgen, was zu einer ungenauen Bestimmung des ersten Teiles der Fallkurven führen muß. Die optimale Strömungsgeschwindigkeit betrug bei meinen Versuchen etwa 500 cm^3/min.

Die Ermittlung der Tangente in B erfolgt wegen der oben beschriebenen Ungenauigkeit des Astes AE nicht durch die übliche Tangentenkonstruktion mit Hilfe einer Sehne, sondern durch die Bestimmung der Normalen in B. Diese wurde sehr bequem dadurch gefunden, daß man einen kleinen, lotrecht in B auf der Zeichenebene stehenden Spiegel so lange um B dreht, bis sich beim Visieren längs der Kurve diese ohne Knick im Spiegelbild fortsetzt. In dieser Stellung

---

* Siehe Seite 34.

bildet die aufliegende Spiegelkante die Normale und die Senkrechte darauf die Tangente in B. Für jede Fallkurve wurde auf diese Weise zweimal die Anfangsgeschwindigkit bestimmt und die Mittelwerte daraus für jede Einzelmessung eines Versuches in Spalte 7 der Tab. 2 eingetragen.

f) Diskussion der Sedimentationskurven.

Betrachtet man die aufgenommenen Fallkurven in ihrer Abhängigkeit von der SO_3-Konzentration der Erzeugungssäure, so findet man eine weitgehende Beeinflussung des Kurvencharakters durch die Erzeugungsbedingungen der Nebel. In Fig. 3 sind einige Mittelkurven für verschiedene SO_3-Gehalte des Oleums zusammengestellt. die in der oben beschriebenen Weise konstruiert wurden. Um ein übersichtliches Bild zu erhalten, sind die Kurvenanfangspunkte, die einem Nebelalter von 1 min entsprechen, um eine Fallstrecke von 2 mm gegeneinander verschoben. Hierbei tritt ganz deutlich hervor, daß für starke Erzeugungssäuren, die infolge ihres hohen SO_3-Dampfdruckes eine große Menge aerokolloid verteilte Schwefelsäure liefern, die Fallkurven wesentlich steiler verlaufen als bei Nebeln aus niedrigprozentigen Säuren. Ferner ist zu ersehen, daß die konstante Endgeschwindigkeit bei hohen Konzentrationen wesentlich früher eintritt, als bei niedrigen*.

Daraus läßt sich nun schließen, daß bei hochkonzentrierten Nebeln die Agglomeration wesentlich rascher verläuft als in Nebeln niedriger Konzentration. Dieser Schluß folgt aus der Überlegung, daß die Stärke der Kurvenkrümmung bedingt ist durch das mehr oder weniger rasche Anwachsen der Teilchengröße; das ist aber die Folge einer größeren bzw. kleineren Agglomerationsgeschwindigkeit.

Daß die Agglomerationsgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration zunimmt, zeigen auch die Untersuchungen von Winkel und Jander an As_2O_3- und Fe_2O_3-Aerosolen von verschiedener Massenkonzentration (17).

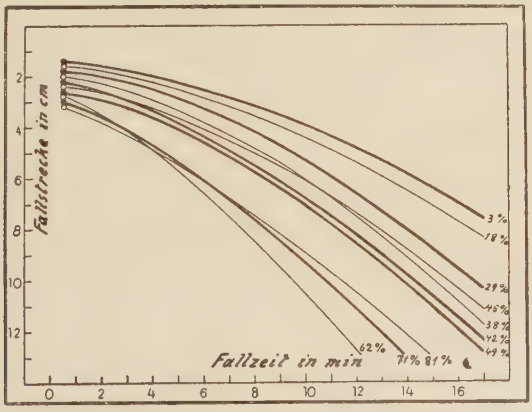

Fig. 3.

Sedimentationskurven von Nebeln aus verschieden konzentrierter rauchender Schwefelsäure.

* Letzteres geht nicht so deutlich aus der Fig. 3 hervor, da bei niedrigen Konzentrationen der konstante Endwert erst bei einer Beobachtungsdauer von 25 min klar erkennbar ist. Siehe Tab. 2, Spalte 5.

Auffallend ist aber, daß die hier untersuchten Nebel zum Erreichen der konstanten Endgröße nur einen geringen Bruchteil der Zeit benötigen, in der sich dieser Vorgang bei den Aerosolen von Winkel und Jander abspielt.

Bemerkenswert ist bei meinen Untersuchungen die Abweichung der Kurven von denjenigen Nebeln, die aus 45%igem und aus hochkonzentriertem (71% und 81% SO_3) Oleum abgeblasen werden. Während mit Ausnahme dieser Gebiete eine Zunahme der Agglomerationsgeschwindigkeit mit steigendem SO_3-Gehalt der Säure zu beobachten ist, zeichnen sich die erwähnten Kurven dadurch aus, daß ihre Gesamtneigung bedeutend geringer ist als die benachbarter Kurven. Ihr Kurvencharakter verschiebt sich nach dem der niedrigen Konzentrationen. Das zeigt sich äußerlich darin, daß diese drei Kurven die ihnen vorausgehenden schneiden.

Aus der dargestellten Kurvenschar könnte man den Schluß ziehen, daß für die herausfallenden Kurven die im Aerosolzustand befindliche Schwefelsäuremenge geringer wäre, als sich bei normalem Verlauf aus den Nachbarkurven folgern ließe. Hierbei müßte man allerdings eine Voraussetzung machen, die sich durch die Untersuchungen des Teiles D dieser Arbeit als falsch herausgestellt haben, nämlich die, daß die *anfängliche Anzahl* der Teilchen in den verschiedenen Nebeln konstant bleibt. Denn die Kurven für 45%, 81% und 71% geben nur an, daß die *Teilchengröße* nicht den normal zu erwartenden Wert zeigt. In diesem Fall wäre die scheinbar niedrigere Konzentration dann nur als Folge eines anormal niedrigen Dampfdruckes in den betreffenden Gebieten zu erklären.

Es ist aber ebensogut denkbar, daß die Massenkonzentration normal anwächst und nur die *Zahl* der Teilchen, auf die sich diese Masse verteilt, in den betreffenden Gebieten *stark zunimmt**. Welche von diesen beiden Annahmen die zutreffende ist, läßt sich aus den Kurven nicht ableiten. Auch die Agglomerationsgeschwindigkeit, die qualitativ abgeschätzt werden kann, läßt sich nicht zur Erklärung heranziehen, da für diese Größe nicht nur die Aerosolmasse maßgebend ist, sondern auch die Teilchenzahl pro cm^3.

Wie oben schon angedeutet wurde, kann man als Charakteristikum für die Agglomerationsgeschwindigkeit diejenige Zeit ansehen, in der die konstante Endgeschwindigkeit erreicht wird. Dieser Zeitpunkt ist zwar nicht exakt festzustellen, da sich die Fallkurve asymptotisch der Endgeschwindigkeit nähert, doch läßt er sich, wie Fig. 1 zeigt, annähernd durch den ersten Berührungspunkt D der Kurve mit der Tangente in der graphischen Auswertung wiedergeben. In der Tab. 2, Spalte 5, sind die Mittelwerte dieser Eintrittszeiten der Endgeschwindigkeiten wiedergegeben. Stellt man diese Werte in Abhängigkeit von den dazugehörigen SO_3-Konzentrationen des Oleums durch eine Kurve dar, so ergibt sich die Kurve I (Leerkreise) der Fig. 4. Die Doppelkreise geben die Mittelwerte von Versuchen wieder, deren SO_3-Konzentration weniger als 0,5% differierten. Daß für manche Konzentrationen keine Werte angegeben sind, hängt damit zusammen, daß die Beobachtungszeit in diesen Fällen nicht lange genug ausgedehnt worden war, um die Endgeschwindigkeit einwandfrei festlegen zu können. Das hat seinen Grund darin, daß anfänglich nur Wert auf eine Bestimmung der Anfangsteilchengröße gelegt wurde, wozu eine Beobachtungsdauer von 10 min in den meisten Fällen ausreicht.

---

* Diese Annahme wird im Teil D bestätigt.

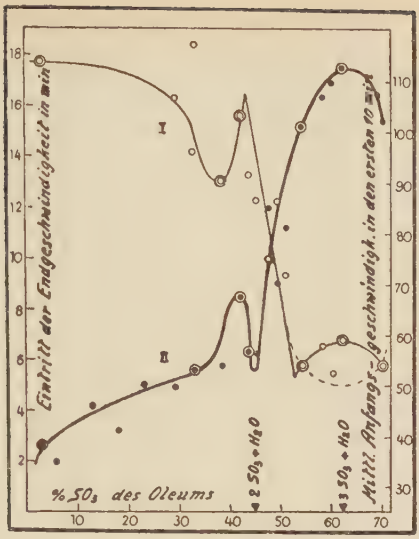

Fig. 4.

Abhängigkeit der Nebeleigenschaften von der Konzentration der Erzeugungssäure.

(Einfluß der Agglomerationsgeschwindigkeit auf die mittlere Teilchengröße.)

Ebenso offensichtlich wie in Kurve I der Fig. 4 wird der Einfluß der Säurekonzentration auf die Nebel wiedergegeben, wenn man für die einzelnen Versuche aus den Fallstrecken in den ersten 10 min die mittlere Fallgeschwindigkeit in dieser Zeit ausrechnet. Diese Größe, die in Tab. 2, Spalte 6, eingetragen ist, ist nach der Stokesschen Gleichung annähernd proportional dem Quadrat des mittleren Radius in den ersten 10 min des Nebeldaseins. Sie wird um so größer sein, je größer die Nebelmasse und je kleiner die anfängliche Teilchenzahl ist. Ferner wird sie noch von der Agglomerationsgeschwindigkeit abhängen, die ihrerseits wieder eine Funktion von Zahl und Masse der Teilchen darstellt. Die Werte sind ebenfalls in der Fig. 4 eingetragen. Sie liefern den Kurvenzug II (Vollkreise).

Beide Kurven liefern zwar nur ein qualitativ auswertbares, aber trotzdem sehr interessantes Bild von der Veränderlichkeit der Nebeleigenschaften. Der Vergleich der Kurven I und II zeigt deutlich, daß die beiden unabhängig voneinander gewonnenen Eigenschaftskurven mittelbar zusammenhängen. Die ersten Teile der Kurven bis etwa 50% SO_3 verlaufen annähernd wie Bild und Spiegelbild. Dort, wo bei der Fallgeschwindigkeitskurve ein Maximum liegt, liegt bei Kurve I ein Minimum; während bei 45% SO_3 die Kurve II ein Minimum zeigt, liegt bei der Kurve, die das Eintreten der Endgeschwindigkeit wiedergibt, ein Maximum.

Das Ergebnis war nach den oben gemachten Überlegungen zu erwarten. Danach gibt die Kurve I eine Größe wieder, die proportional der Agglomerationsgeschwindigkeit sein muß, und zwar ist bei spätem Eintritt der Endgeschwindigkeit die Agglomerationsgeschwindigkeit am kleinsten. Sie nimmt mit dem Absinken der Kurve I zu. Ist die Agglomerationsgeschwindigkeit groß (kleine Minutenwerte), so muß die durch sie bedingte Teilchengröße

schnell einen hohen Wert erreichen. In Kurve II muß sich das durch Steigen der mittleren Fallgeschwindigkeit bemerkbar machen.

Die Symmetrie der beiden Kurven scheint bei hohen SO_3-Konzentrationen nicht mehr zu bestehen. Das mag aber auf Meßfehler zurückzuführen sein, vor allem auf die große Ungenauigkeit in der Bestimmung des Eintritts der Endgeschwindigkeit. Würde man aber aus der Kurvenschar der Fig. 3 auf den wahrscheinlichen Verlauf der Agglomerationskurve schließen, so mußte diese ab 45% SO_3 steil ansteigen (d. h. Kurve I in Fig. 4 müßte abfallen) und bei etwa 62% SO_3 durch ein Maximum (hier Minimum) laufen; denn in der Kurvenschar zeigt sich deutlich, daß die am stärksten gekrümmte Kurve von den Nebeln geliefert wird, die aus 62%iger Säure abgeblasen wurden und ferner, daß die Krümmung (die der Agglomeration entspricht) bei höherem SO_3-Gehalt langsam wieder abnimmt. Das müßte sich in der Fig. 4 durch die gestrichelte Kurve ausdrücken. Damit würde aber auch die Symmetrie der Kurve I und II für hohe Konzentrationen erreicht.

Worauf die Diskontinuität in den Kurven der Fig. 4 zurückzuführen ist, läßt sich ohne Untersuchungen weiterer für die Nebeleigenschaften charakteristischer Größen, wie Teilchenzahl und Nebelmasse, nicht feststellen. Bemerkenswert ist aber, daß das scharf ausgeprägte Minimum der Kurve II sich gerade in einem Konzentrationsgebiet befindet, das der analytischen Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure entspricht. Ferner liegt das zweite Maximum dieser Kurve bei einer Zusammensetzung des Oleums, die dem Hydrat $3\,SO_3 + H_2O$ (mit 62,16% freiem SO_3) entspricht. Das läßt vermuten, daß jedenfalls mittelbar die chemische Zusammensetzung des Oleums für das physikalische Verhalten der Nebel maßgebend ist. Die bisher aufgenommenen Dampfdruckkurven (18) zeigen keine Diskontinuitäten bei diesen Konzentrationen. Wohl aber findet sich in der Schmelzpunktskurve bei dem Hydrat $2\,SO_3 + H_2O$ ein ausgeprägtes Maximum und bei $3\,SO_3 + H_2O$ ein Minimum (19).

g) Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung nach der Sedimentationsmethode.

In der Tab. 2 sind die Meßergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen über die Absinkgeschwindigkeit der oberen Nebelgrenze zusammengestellt. Die Bedeutung der einzelnen Spalten ergibt sich aus dem Tabellenkopf und aus der bereits durchgeführten Diskussion. Zum Teil sind nur die Mittelwerte aus den Einzelbestimmungen jedes Versuches angegeben, da die Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit von untergeordneter Bedeutung sind.

Wie schon mehrfach angedeutet, bestand die Hauptaufgabe in der Feststellung der Anfangsgröße* der Nebelteilchen. Die nach den Seite 20 gemachten Überlegungen berechneten Anfangsfallgeschwindigkeiten sind für jede Einzelmessung in Spalte 7 der Tab. 2 angeführt. Hierbei fällt auf, daß die ersten Messungen bei den meisten Versuchen wesentlich kleinere Werte liefern als Messung II und III. Das führt zu dem Schluß, daß die Nebelteilchen bei der Ausführung des ersten Versuches häufig noch nicht ihre vollständige Größe erreicht hatten. Das kann nur apparativ bedingt gewesen sein; denn es wurden alle Versuche in der gleichen Weise ausgeführt. Wie sich bei den Messungen des Abschnitts D herausstellte, kann es nur daran liegen, daß die

* Unter „Anfangsgröße" wird hier und im folgenden nicht die Größe zur Zeit $t = 0$, sondern zur Zeit $t = 0{,}5$ min verstanden (siehe Seite 20).

bei sämtlichen Versuchen dieses Abschnittes benutzte Vorlaufzeit des Nebelstromes von 3 min nicht ausreichte zur Erzeugung eines Nebels mit gleichbleibender Teilchengröße*. Bei der Ausführung der zweiten und dritten Messung waren die Leitungen schon durch den Versuch I genügend im Gleichgewicht mit den Nebeln*.

Da eine eindeutige Abweichung fast aller ersten Messungen vorliegt, ist aus dem angeführten Grund die Reihe I der Spalte 7 (Tab. 2) bei der Mittelwertbildung nicht mit berücksichtigt worden. Die aus den Mittelwerten der Spalte 8 berechneten Teilchenradien sind in Spalte 9 eingetragen. Die Dichte, welche in die Seite 9 angegebene Formel zur Berechnung von r eingeht, wurde den Messungen des Abschnittes D entnommen.

In Fig. 5 sind diese Anfangsradien in Abhängigkeit von der SO_3-Konzentration der nebelerzeugenden Säure wiedergegeben.

Während sich die in Fig. 4 eingetragenen mittleren Fallgeschwindigkeiten und demzufolge auch die mittleren Teilchenradien in den ersten 10 min des Nebeldaseins recht gut einer Mittelkurve anschmiegen, ist bei der anfänglichen Teilchengröße eine große Streuung der Meßwerte festzustellen. Diese Abweichungen können unmöglich in der Natur der Nebel begründet sein. Sie beruhen vielmehr auf den großen Fehlermöglichkeiten in der Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit, die einmal in der Messung selbst zu suchen sind, vor allem aber bei der graphischen Auswertung der Kurven das Ergebnis stark beeinflussen können. Es ist einleuchtend, daß die integrierende Kurve II der Fig. 4 ein genaueres Bild von der Abhängigkeit der Nebeleigenschaften von den Säurekonzentrationen darstellt, da hierbei nicht die Fallgeschwindigkeit aus einer Tangente, sondern aus der Kurve selbst ermittelt wurde.

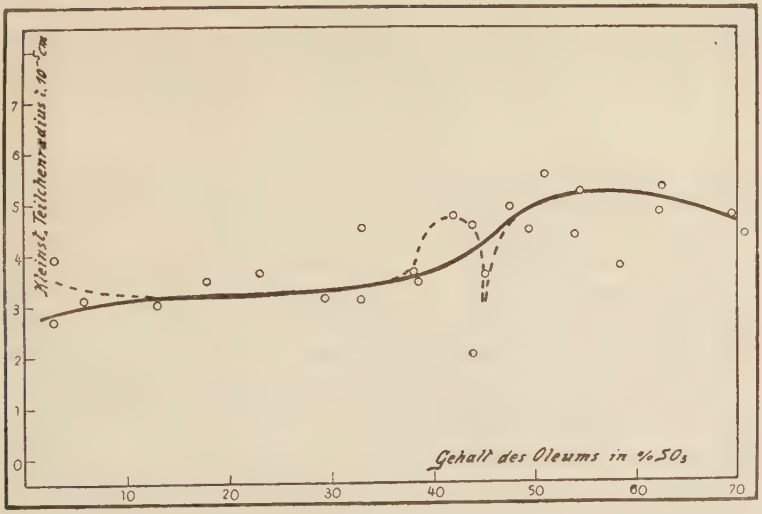

Fig. 5.

Kleinster Teilchenradius aus Fallgeschwindigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Oleumkonzentration.

* Siehe Seite 34.

Nach den Meßpunkten könnte man die ausgezogene Kurve der Fig. 5 als Mittelkurve annehmen. Es ist aber auch die gestrichelte Kurve mit den Meßwerten verträglich. Das Minimum ist in Angleichung an die Kurve II der Fig. 4 gezeichnet worden. In dieser Form ist der Kurvenverlauf auch ähnlich der Teilchenradienkurve des Abschnitts D (Fig. 12). Schätzungsweise sind die Anfangsgrößenbestimmungen nach dieser Methode nicht genauer als 30%.

Zur Beurteilung des allgemeinen Verhaltens von Nebelsystemen ist es interessant, daß trotz der abweichenden Anfangsgrößen der Nebelteilchen und der ziemlich beträchtlichen Abweichungen der Agglomerationsgeschwindigkeit für verschiedene SO_3-Konzentrationen die erreichten Endgeschwindigkeiten nahezu gleich sind. Das geht aus der Spalte 4 der Tab. 2 hervor, in der die Mittelwerte der Endgeschwindigkeiten für jeden Versuch eingetragen sind, mit Ausnahme derjenigen Messungen, deren Beobachtungsdauer nicht lange genug ausgedehnt worden ist*.

Es läßt sich bei diesen Werten keine besondere Abhängigkeit von der SO_3-Konzentration der Erzeugungssäure feststellen. Vielmehr gruppieren sich alle Werte gleichmäßig um eine mittlere Endgeschwindigkeit. Nur für die extremen Konzentrationen 3%, 45% und 81% fallen sie deutlich aus allen übrigen Meßergebnissen, die im Durchschnitt nur 8% um einen Mittelwert streuen, heraus. Das kann aber auf eine unzulängliche Beobachtungsdauer der sehr langsam erfolgenden Sedimentation bei diesen Konzentrationen zurückgeführt werden. Es ist deshalb berechtigt, die vier Extremwerte bei der Mittelwertbildung auszuschalten. Das arithmetische Mittel der 57 einwandfreien Versuche ergibt eine mittlere Endgeschwindigkeit von

$$v_E = 14{,}90 \pm 1{,}18 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec.}$$

Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes (berechnet aus der Summe der Fehlerquadrate) beträgt $\pm 0{,}37 \cdot 10^{-3}$ cm/sec.

Berechnet man aus dieser Fallgeschwindigkeit nach der Seite 14 entwickelten Formel den mittleren Teilchenradius für gealterte Schwefelsäurenebel, so ergibt sich für eine mittlere Dichte der Nebelteilchen von 1,10:

$$r_E = 9{,}93 \pm 0{,}40 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}$$

Das Ergebnis ist deshalb bemerkenswert, weil es deutlich zeigt, daß die Stabilität (in bezug auf die Agglomeration) eines gealterten Aerosols hauptsächlich durch seine Teilchengröße bedingt ist.

Nimmt man nämlich eine annähernd gleiche Teilchenzahl im Anfang des Agglomerationsvorganges an, so muß die Teilchenzahl der stabilen gealterten Nebel für die verschiedenen SO_3-Konzentrationen sehr stark voneinander abweichen; denn in diesem Zustand müssen nach obiger Berechnung alle Einzelteilchen annähernd gleiche Masse besitzen (Dichte verschieden!). Die Gesamtmasse der Nebel in der Raumeinheit ist bei hohen SO_3-Konzentrationen etwa zwanzigmal so groß als bei niedrigen Konzentrationen**. Das heißt aber, der gealterte Nebel, der aus hochprozentigem Oleum hergestellt ist, muß bei gleicher Teilchengröße zwanzigmal so viel Teilchen enthalten, als ein Nebel, der aus schwachem Oleum erzeugt wurde; denn das Produkt: Teilchenmasse mal Teilchenzahl muß für einen Nebel immer gleich der Gesamtmasse des Nebels sein.

---

* Siehe Seite 23.

** Siehe Abschnitt „Massenkonzentration".

Die Voraussetzung der annähernd gleichen anfänglichen Teilchenzahl trifft jedoch nach den Messungen des Abschnitts D nicht zu. Immerhin müßte dann, wenn man für gealterte Nebel eine annähernd gleiche Teilchenzahl annimmt, diese im Anfang des Nebeldaseins für hochkonzentrierte Nebel etwa zwanzigmal größer sein als für die dünnen Nebel. Die Kurve der gemessenen Teilchenzahlen (Abschnitt D, Fig. 8) zeigt deutlich, daß ein derartiger Unterschied nicht bestehen kann.

Deshalb muß die oben gemachte Schlußfolgerung, daß für gealterte Nebel wohl die einzelnen Teilchenmassen gleich sind, nicht aber die Teilchenzahlen, zutreffen. Das steht nun aber in einem gewissen Gegensatz zur der Theorie der Koagulation von Smoluchowsky (20). Aus meinen Messungen folgt, daß die Agglomerationsgeschwindigkeit ziemlich stark anwächst mit anwachsender Massenkonzentration, während die Teilchenzahl für den Agglomerationsvorgang anscheinend von untergeordneter Bedeutung ist. Nach der Smoluchowskyschen Gleichung, deren Gültigkeit für verdünnte Aerosole von Whytlaw-Gray an Stearinsäureaerosolen nachgewiesen wurde (21), besitzen die genannten Faktoren gerade die entgegengesetzte Wirkung auf die Koagulation. Nach der Theorie müßte die Koagulationsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Teilchenzahl und umgekehrt proportional der Teilchenmasse sein.

Ich ziehe deshalb den Schluß, daß die Forderungen der Smoluchowskyschen Gleichung nicht mehr von hochkonzentrierten Nebeln erfüllt wird, deren Massenkonzentration etwa 1000- bis 10 000mal so groß ist, als diejenige, der von Whytlaw-Gray zur Prüfung der Koagulationstheorie benutzten Aerosole. Die Agglomeration der nach der Methode Remy erzeugten Nebel ist sehr stark von der Massenkonzentration abhängig!

Die Smoluchowskysche Gleichung fordert ferner, daß die Koagulationsgeschwindigkeit eines Aerosols proportional dem Quadrat der Teilchenzahl und einer Koagulationskonstanten verläuft:

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot n^2.$$

Daß dieser Wert keine konstante Größe darstellen kann, wurde schon eingehend von Winkel und Jander (22) begründet. Daß k für die hier untersuchten Nebel tatsächlich nicht konstant ist, zeigt eine graphische Analyse der Fallkurven.

Wie schon oben angegeben wurde, wird die Fallgeschwindigkeit der Nebel in jedem Zeitpunkt durch die Richtung der Tangente an die Fallkurve wiedergegeben, also durch den Wert ds/dt. Dieser Wert stellt aber den ersten Differentialquotienten der Weg-Zeitkurve dar. Die graphische Konstruktion einer derartigen Differentialkurve (23) ist in Fig. 6 durchgeführt worden. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf der Geschwindigkeit der Sedimentation wieder. Die Ordinaten dieser Kurve sind proportional r^2, da v und r durch die Stokessche Gleichung zusammenhängen. Konstruiert man aus dieser Geschwindigkeitskurve noch einmal die Differentialkurve, so stellt dv/dt die Beschleunigung der Weg-Zeitfunktion dar. Die Beschleunigung bei diesem Fallvorgang kann aber nur durch Teilchenvergrößerung hervorgerufen werden und diese wiederum nur durch die Agglomeration der Nebel. Es müssen demnach die Ordinaten der punktierten Kurve d^2s/dt^2 ein Maß für die Agglomerationsgeschwindigkeit darstellen.

Tabelle 2.

Meßergebnisse der Teilchengrößenbestimmung nach der Sedimentationsmethode

1	2	3	4	5
Versuch Nr.	Mittl. SO_3-Gehalt d. Oleums	Raumtemperatur	Mittlere Endgeschw.	Mittlerer Eintritt d. Endgeschw.
	% fr. SO_3	°C	cm/sec. 10^3	min
1	81,0	20	10,6	3,5
2	70,8	22	14,6	6,3
3	69,6	20	14,1	5,3
4	62,6	23	14,7	6,7
5	62,4*	23	12,4	6,9
6	60,4	21	15,2	5,5
7	58,5	23	15,6	6,6
8	54,7	20	12,7	4,7
9	54,0	20	16,6	6,9
10	51,1	20	14,6	9,4
11	49,5	21	13,4	12,3
12	47,7	21	16,6	10,0
13	45,1	22	11,1	12,3
14	43,9	21	16,4	13,3
15	43,9	20	—	—
16	42,4	19	14,5	16,1
17	41,9	21	15,3	15,2
18	38,5	20	11,9	12,7
19	38,2	21	16,4	13,1
20	33,1	20	17,0	18,4
21	32,8	22	16,7	14,2
22	29,4	20	15,6	16,3
23	23,0	18	—	—
24	17,9	20	—	—
25	13,0	23	—	—
26	5,9	19	—	—
27	3,0	21	12,0	16,9
28	3,0	21	10,6	18,5

* Die Versuche, deren Konzentrationen nahe beieinander liegen, entstammen verschiedenen Ansätzen und Konzentrationsbestimmungen.

6	7			8	9
Mittl. Fallgeschw. in d. ersten 10 min cm/sec. 10^4	Einzelwerte der Fallgeschw. nach 1 min in cm/min I	II	III	Mittl. Fallgeschw. nach 1 min cm/sec. 10^3	Teilchenradius nach 1 min cm. 10^5
95,2	0,328	0,338	0,334	5,60	5,36
102,0	0,136	0,229	0,226	3,80	4,35
107,5	0,142	0,269	0,259	4,40	4,73
102,5	0,098	0,296	0,339	5,29	5,31
123,0	0,137	0,263	0,312	4,80	5,02
109,5	0,089	0,185	0,148	2,78	3,69
106,8	0,140	0,199	0,134	2,78	3,71
102,4	0,251	0,340	0,247	4,89	5,18
99,5	0,248	0,217	0,207	3,54	4,31
81,2	0,245	0,284	0,356	5,34	5,52
70,2	0,161	0,172	0,264	3,64	4,44
85,0	0,227	0,250	0,263	4,27	4,88
56,2	0,143	0,125	0,167	2,44	3,57
62,0	0,069	0,042	—	0,92	2,00
51,4	0,149	0,216	0,213	3,58	4,51
69,2	0,141	0,208	0,208	3,46	4,44
65,7	0,167	0,227	0,291	4,30	5,00
52,4	0,106	0,151	0,115	2,22	3,41
62,2	0,122	0,145	0,140	2,36	3,60
50,3	0,075	0,207	0,204	3,42	4,48
55,6	0,050	0,114	0,100	1,78	3,06
49,7	0,044	0,130	0,091	1,83	3,13
50,4	0,040	0,144	0,136	2,33	3,63
41,0	0,073	0,093	0,167	2,16	3,49
46,0	0,164	0,115	0,085	1,67	3,01
35,0	0,132	0,094	0,177	1,75	3,11
40,1	0,135	0,076	0,091	1,38	2,72
36,2	0,125	0,154	0,157	2,58	3,93

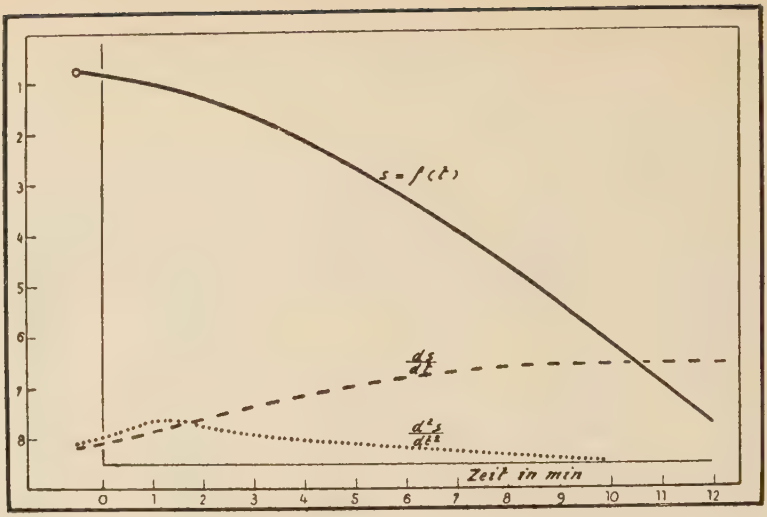

Fig. 6.

Analyse der Sedimentationskurve.

Setzt man die Gültigkeit der Smoluchowskyschen Gleichung voraus, so zeigt die mathematische Ableitung, daß der Ausdruck d^2s/dt^2 proportional sein muß $t^{-\frac{1}{3}}$. Die konstruierte Kurve erfüllt aber diese Bedingung nicht.

Die analysierte Kurve der Fig. 6 gilt für Nebel aus mittleren SO_3-Konzentrationen. Auch für die anderen Fallkurven bleiben die Kurvenbilder ähnlich den hier besprochenen. Immer zeigen die Kurven d^2s/dt^2, daß die Agglomerationsgeschwindigkeiten mit wachsendem Alter des Nebels ein Maximum durchlaufen, um dann auf Null abzufallen. Das bestärkt die Schlußfolgerung, daß die Agglomeration von der Teilchengröße abhängig ist.

D. BESTIMMUNG DER TEILCHENGRÖSSE VON SCHWEFELSÄURE-NEBELN NACH DER ZÄHL-WÄGEMETHODE.

In Teil C der Arbeit wurde gezeigt, daß die Teilchengrößenbestimmung nach der Sedimentationsmethode erstens nur die Radien der *kleinsten* Nebelteilchen liefert, und daß zweitens für die Werte, die zur Beurteilung der Absorptionsmessung herangezogen werden sollen, die erforderliche Meßgenauigkeit so nicht erreicht wird.

Weit besser, als durch die Angabe der unteren Grenze in der Größenver-

teilung der Einzelteilchen, ist ein Aerosol durch den *mittleren Teilchenradius* charakterisiert. Diese Größe hat vor allen Dingen dann einen praktischen Wert, wenn es sich um „isodisperse" Aerosole handelt. Daß bei den hier untersuchten Nebeln trotz der hohen Konzentrationen ein guter Grad der Gleichteiligkeit erreicht ist, läßt sich aus den Beobachtungen bei der Sedimentation schließen. Polydisperse Systeme würden eine ganz andere Sedimentationskurve (24) und wahrscheinlich auch keine scharfe obere Nebelgrenze liefern.

Die *mittlere Teilchengröße* läßt sich berechnen, wenn die Massenkonzentration und die Teilchenzahl des Systems bekannt sind. Unter der *Massenkonzentration M* der Nebel wollen wir die Masse in mg der in 1000 cm^3 Luft aerokolloid verteilten wässerigen Schwefelsäurelösung verstehen. Die *Teilchenzahl N* gibt die Anzahl der Teilchen zu einer bestimmten Zeit in 1 cm^3 Nebel an.

Diese Art der Dispersitätsmessung nennt N. Fuchs (25) wegen der erforderlichen Grundoperationen der Aerosoluntersuchungen die *„Zähl-Wägemethode"*.

Hat man M und N ermittelt, so kann man die mittlere Masse m eines Einzelteilchens zu einem bestimmten Zeitpunkt berechnen aus:

$$\frac{M}{1000\,N} = m \qquad (1)$$

Will man aus m auf den Teilchenradius schließen, so muß das betreffende Teilchen eine genau definierte Gestalt besitzen. Die hier untersuchten Nebel bestanden im Gegensatz zu den meisten bisher untersuchten Aerosolen zweifellos, unabhängig vom Agglomerationsgrad, aus Tröpfchen von Kugelgestalt. Demgemäß zeigten sie im ultramikroskopischen Dunkelfeld ein gleichmäßiges, einfarbiges Beugungslicht, während es für Teilchen mit unregelmäßiger Oberfläche charakteristisch ist, daß die Ultramikronen in verschiedenen Farben „flimmern" (z. B. Zigarettenrauch).

Die *Masse* eines kugelförmigen Nebelteilchens mit der Dichte d ist gegeben durch:

$$m = \frac{4}{3}\pi\, r^3 \cdot d \qquad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich für den *Teilchenradius*

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot M}{4\pi \cdot d \cdot 1000\,N}} \qquad (3)$$

Hierin ist nur d zunächst noch unbekannt. Die *Dichte*, deren Bestimmung bei anderen Aerosolen durchweg große Schwierigkeiten macht, ergibt sich für die Schwefelsäurenebel aus der analytischen Zusammensetzung der Einzelteilchen.

Die Bestimmung der *analytischen Zusammensetzung* der Nebelteilchen erfordert erstens die Kenntnis der *Elektrolytkonzentration E* in mg H_2SO_4 pro 1000 cm^3 Nebel und zweitens die Menge des in den Nebeltröpfchen enthaltenen Wassers. Die Summe H_2SO_4 + Wasser ist aber durch M gegeben. $\frac{E}{M} \cdot 100$ gibt die H_2SO_4-Konzentration der Nebeltröpfchen in Prozenten an, die im folgenden als *Tröpfchenkonzentration* bezeichnet wird. Diese Größe ändert sich nicht, wenn die Teilchenzahl infolge Agglomeration abnimmt, vorausgesetzt, daß keine Konzentrationsänderung durch Verdampfen oder Kondensation von Wasser erfolgt.

Zur Ausführung der Teilchengrößenbestimmung nach dieser Methode waren also folgende Werte in Abhängigkeit von der SO_3-Konzentration der Erzeugungssäure zu ermitteln:

a) Teilchenzahl N
b) Massenkonzentration M
c) Elektrolytkonzentration E

Ferner wurde bestimmt:

d) die Absorbierbarkeit C,

da zwischen dieser und der Teilchengröße Beziehungen aufgesucht werden sollten.

1. Erzeugungsbedingungen und Erzeugungsapparatur für Schwefelsäurenebel.

Die zur Nebelerzeugung verwendete Apparatur ist in der Abb. 2 (S. 15) wiedergegeben. Der erste Teil der Apparatur, der zum Trocknen, Reinigen und Messen des Luftstromes dient, ist der gleiche wie der bei den Sedimentationsmessungen benutzte. Aus den dort angeführten Gründen wurden auch hier zuerst die Nebel mit einem trockenen Luftstrom abgeblasen. Es stellte sich aber bei den Untersuchungen heraus, daß die so erzeugten Nebel in ihrem Verhalten weitgehend von den früher von H. Remy untersuchten abweichen. Zum Vergleich wurde deshalb gleichzeitig auch Nebel mit einem feuchtigkeitsgesättigten Luftstrom erzeugt, wie es bei den früheren Untersuchungen geschehen war. Deshalb wurde die Apparatur so eingerichtet, daß es ohne Umbau möglich war, einer Untersuchungsreihe mit trocken abgeblasenen Nebeln eine solche mit feucht abgeblasenen Nebeln aus demselben Oleum anzuschließen.

Das läßt sich durch Vorschalten einer mit Wasser gefüllten Waschflasche 9 vor die Oleumflasche 11 erreichen. Durch entsprechende Stellung der Dreiweghähne 8 und 10 läßt sich die Waschflasche 9 umgehen, und der durch 2 und 4 getrocknete Luftstrom kann sich in Flasche 11, die 7 cm hoch mit Oleum gefüllt ist, mit SO_3 beladen. Beim Einschalten der Flasche 9 belädt sich das Trägergas vor der Nebelerzeugung mit Wasserdampf. Um eine 100%ige Sättigung des Luftstromes zu erzielen, wurde eine Waschflasche benutzt, die mit einer Siebplatte aus gefrittertem Glas versehen war. Es stellte sich nämlich heraus, daß durch die gewöhnliche Drechselsche Waschflasche bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm^3/min. keine vollständige Sättigung des Luftstromes mit Feuchtigkeit erreicht wird. Da die Sättigungsflasche 9 nicht in einem Thermostaten stand, war die mitgeführte absolute Wassermenge entsprechend der Schwankung der Raumtemperatur nicht für alle Versuche dieselbe. Es ist möglich, daß auf diesen Umstand die kleinen Differenzen in den Endergebnissen der Meßreihen zurückzuführen sind, da die Nebeleigenschaften sehr empfindlich gegen Wasserdampfschwankungen bei der Erzeugung sind*.

Die nachträgliche Beladung des Nebels mit Wasserdampf, die eine starke Vergrößerung der primären Nebelteilchen bewirkt, muß unter genau definierten Bedingungen durchgeführt werden, da der nicht durch Nebelteilchen gebundene Wasserdampf bei der Bestimmung der Massenkonzentration rechnerisch berücksichtigt werden muß. Dazu ist es erforderlich, daß die Sättigungsflasche 13 in einem Thermostaten 14 steht. Hierzu wurde ein 15 l Wasser fassender Glas-

* Siehe Seite 60.

trog benutzt, durch den die Temperatur während einer Versuchsreihe auf 0,2° konstant gehalten wurde. Um eine ungleichmäßige Sättigung des Luftstromes durch herausgespritzte Wassertröpfchen in dem oberen Teil der Flasche 13 zu vermeiden, ist es erforderlich, daß das Ableitungsrohr noch im Wasserbad hängt. Durch diese Anordnung wurden die früher beobachteten Unregelmäßigkeiten bei der Sättigung eines Luftstromes mit Wasserdampf weitgehend ausgeschaltet (26).

Zur Prüfung des Sättigungsgrades des Luftstromes wurde der mitgeführte Wasserdampf durch konzentrierte Schwefelsäure in einem Schraubenkaliapparat absorbiert. Bei der benutzten Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm^3/min reicht ein derartiger Apparat zur quantitativen Absorption des Wasserdampfes aus, während ein Chlorcalciumstempel noch 4% des vorhandenen Wassers hindurchläßt. Die „relative Feuchtigkeit" des Luftstromes berechnet man auf folgende Weise: Die Wasserdampfmenge f, die bei 100%iger Sättigung von 1 l trockener Luft mitgeführt werden kann, ergibt sich aus einer hygrometrischen Tafel. Die Gewichtszunahme g des Absorptionsgefäßes nach dem Durchstreichen von 1 l Luft zeigt die tatsächlich aufgenommene Wassermenge an. Der Grad der Sättigung berechnet sich dann zu:

$$100 \cdot \frac{g}{f} \%.$$

Für eine Drechsel-Waschflasche fand ich bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm^3/min eine Sättigung von 90 ± 3%.

Bei hochkonzentrierten Aerosolen kann die Sedimentation in den nebelführenden Leitungen beträchtliche Fehler verursachen. Deshalb ist bei der Apparatur vor allem Wert auf kurze Verbindungsrohre gelegt worden, die möglichst weit und ohne scharfe Biegung sein müssen. Aus dem Grunde wurde auch an die Ableitung der Waschflasche 13 ein zweiter Ansatz mit weitem Hahn geschmolzen. Dadurch war es möglich, die Nebelabsorptionsgeräte gleich an die Apparatur anzuschließen, ohne daß der Nebelstrom erst einen sonst erforderlichen Dreiweghahn und starke Rohrbiegungen durchlaufen muß. Der Dreiweghahn 16 gestattet es, den Nebelstrom bis zur Konstanz ins Freie zu leiten und dann auf die Nebelkammer 17 umzuschalten bzw. zur Entnahme bei 15 abzuschalten.

Weil die Nebel bei ihrer Analyse immer das gleiche Alter besitzen müssen, wurden sämtliche Versuche bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 ± 5 cm^3/min ausgeführt. Da die Waschflaschen 11 und 13 wie bei den früheren Versuchen 7 cm hoch angefüllt waren, blieb ein Raum von 200 cm^3 frei, gerechnet von der Oleumoberfläche bis zur Ableitung der Waschflasche 13. Nimmt man an, daß die Nebelbildung in dem Zeitpunkt erfolgt, in dem der Luftstrom durch die Oleumoberfläche tritt, und daß der Nebel laminar durch die Apparatur strömt, so kann man den Nebelteilchen im Augenblick des Verlassens der Apparatur bei 15 bzw. 17 ein durchschnittliches Alter von 1 min zuschreiben.

Daß die erste Annahme für feucht abgeblasene Nebel zutrifft, geht ohne weiteres daraus hervor, daß schon bei den niedrigsten Konzentrationen der Erzeugungssäure die Oleumflasche vollständig mit weißen Nebeln gefüllt ist. Die zweite Forderung scheint nicht überall erfüllt zu sein. Etwa bis in eine Höhe von 1—2 cm über der Flüssigkeitsoberfläche in den Waschflaschen sind deutlich Schlieren und Wirbel zu beobachten. Dieser Vorgang ist natürlich von großem

Einfluß auf die Koagulation. Man kann aber trotzdem von einem „mittleren Nebelalter" beim Verlassen der Apparatur sprechen. Bläst man dagegen mit trockener Luft ab, so kann man nur bei hohen Konzentrationen ab 50% SO_3 einen dünnen, blaß-blauen Nebel im Oleumgefäß beobachten, der sich erst in der Sättigungsflasche 13 zu einem dichten weißen Nebel entwickelt. Vermindert man die SO_3-Konzentration, so lassen sich bis zu 10%iger Säure die gebildeten Primärteilchen noch mittels Tyndallkegel nachweisen. Unterhalb 10% SO_3 erscheint der freie Raum der Oleumflasche optisch leer. Es ist anzunehmen, daß sich auch hier SO_3-Kerne gebildet haben, deren Größe aber unterhalb $r = 3 \cdot 10^{-6}$ cm liegen muß; denn N. Fuchs (27) findet bei Untersuchungen hochdisperser Schwefelsäureaerosole mit einem derartig kleinen Radius keinen Tyndallkegel mehr. Tritt dieser unsichtbare Nebel aber durch die Sättigungsflasche, so wächst die Teilchengröße durch Wasserkondensation so weit an, daß der Nebel weiß und undurchsichtig wird.

In der Versuchsreihe des Teiles C wurden dadurch Fehlresultate erhalten, daß man den Nebel zur Einstellung eines gleichförmigen Nebelstromes nicht lange genug „blind" durch die Apparatur streichen ließ*. Bei systematischen Versuchen zeigte es sich, daß die Konstanz des Nebelstromes beim Abblasen aus hohen Konzentrationen etwa nach einer Vorlaufzeit von 12—15 min und für niedrigprozentige Erzeugungssäuren nach 15—20 min erreicht ist. Nach dieser Zeit sind Leitungssysteme und Nebel im Gleichgewicht, d. h. es werden von den Wänden der Apparatur keine Nebel mehr abgefangen. Vor allem waren wohl für die früher erhaltenen schwankenden Meßwerte die in die Flüssigkeit tauchenden Einleitungsrohre der Waschflaschen verantwortlich. Zum Beispiel muß beim Durchströmen der Luft durch die Flasche 11 erst die an der Wandung der Einleitung haften gebliebene rauchende Säure so weit verdünnt werden, bis sie kein SO_3 mehr abgibt und bis sie vor allen Dingen dem Luftstrom keinen Wasserdampf mehr entzieht. Der Strom mit den primären Nebelteilchen muß dagegen so lange durch die Flasche 13 streichen, bis die ganze Leitung zwischen 9 und 13 mit einer Schwefelsäure- bzw. Oleumhaut überzogen ist, die dem Dampfdruck des durchströmenden Aerosols entspricht. Es ist anzunehmen, daß der Eintritt eines stationären Zustandes zwischen Wandung und Nebel nach der Beladung mit Wasserdampf, also in den Ableitungen der Flasche 13, ziemlich rasch erfolgt.

Das zur Nebelerzeugung verwendete Oleum wurde genau so hergestellt und analysiert, wie es im Teil C beschrieben wurde. Auffallend ist bei diesen Versuchsreihen, daß die Konzentrationsabnahme für einen Versuch beim Abblasen mit feuchter Luft wesentlich größer ist als die beim Abblasen mit trockener Luft. Im ersten Fall beträgt sie durchschnittlich 2—3% SO_3 für 15 bis 18 l Luft, während im letzten Fall nur eine Abnahme von 0.5—1,5% eintritt.

Da es bei sämtlichen Messungen auf eine Gehaltsbestimmung des Nebels in der Volumeneinheit 1 cm^3 bzw. 1000 cm^3 ankommt, ist eine genaue Messung der Nebelmenge notwendig. Da hierzu die Meßgenauigkeit des Strömungsmessers nach Riesenfeld nicht ausreichte (sie betrug nicht mehr als 3%!), wurde der Strömungsmesser 7 nur zum angenäherten Einstellen der Strömungsgeschwindigkeit benutzt. Die durchgegangene nebelführende Luft wurde nach dem Passieren der Absorptionsgeräte in einer Gasbürette aufgefangen. Hiermit ließ sich das für sämtliche Messungen verwendete Volumen von 1200 cm^3 mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Die Gasbürette wurde so benutzt,

* Siehe Seite 24.

daß die zu messende Luft von oben in die mit Wasser gefüllte Bürette eingeleitet wird. Hierdurch wurde das Wasser in ein Niveaugefäß gedrückt, dessen Wasserspiegel genau auf gleicher Höhe mit der Bürettenfüllung gehalten wurde. Auf diese Weise wurden Druckschwankungen in der Apparatur vermieden und eine konstante Strömungsgeschwindigkeit erreicht.

2. Experimentelle Bestimmung der Einzelgrößen.

a) Teilchenzahl N.

Die Bestimmung der Teilchenzahl in 1 cm^3 Nebel kann bei den hier verwendeten Systemen nur durch Auszählen im Dunkelfeld des Zsigmondyschen Spaltultramikroskopes erfolgen. Sedimentationsmethoden (28) sind wegen des Zerfließens der Nebeltröpfchen auf der Unterlage nicht anwendbar.

Ich verwendete bei meinen Messungen eine von der Firma Carl Zeiß gelieferte Apparatur, die nach dem Prinzip des Spaltultramikroskopes von Zsigmondy und Siedentopf zusammengestellt war und die von mir vor allem in der optischen Einrichtung in zweckentsprechender Weise abgeändert wurde.

Die Abbildung 3 gibt den äußeren Aufbau der Zeiß-Apparatur wieder, der im wesentlichen bei diesen Untersuchungen beibehalten wurde. Die Beleuchtungseinrichtung A besteht aus einer 5 Amp. Gleichstrombogenlampe, deren Flächenhelligkeit zur Sichtbarmachung der hier untersuchten Teilchen ($r = 2—8 \cdot 10^{-5}$ cm) ausreicht. Der positive Krater des Bogens wird durch das Projektionsobjektiv B von 80 mm Brennweite auf dem Spalt D abgebildet. C ist eine, mit einer Lösung von Mohrschem Salz gefüllte Küvette zur Absorption der Wärmestrahlen. Es ist notwendig, diese Wärmestrahlen auszuschalten, um Störungen bei der Beobachtung der Teilchen in der Nebelküvette durch Konvektionsströmungen zu vermeiden. Der einfache Spalt D der Abb. ist für Meßzwecke durch einen Präzisionsspalt ersetzt. Hiermit ist es nämlich möglich, durch einen geteilten Mikrometertrieb die Spaltbreite in Intervallen von $^1/_{100}$ mm zu verändern.

Die Trommel muß bei der Beobachtung horizontal liegen; dann liegt nämlich das Spaltbild in der Zählküvette vertikal. Das ist zur Teilchenbeobachtung erforderlich, da die Nebel verhältnismäßig rasch sedimentieren und dadurch aus dem Gesichtsfeld bei der normalen ultramikroskopischen Anordnung herausfallen. Das Projektionsobjektiv steht in der Mitte zwischen Krater und Spalt, damit der Krater in gleicher Größe auf dem Spalt abgebildet wird. E ist ein allseitig verschiebbarer Kreuzschlitten, der zur Erzeugung des Tyndallkegels in der Zählküvette dient. Als Beobachtungskammer wurde die Küvette der Firma Zeiß verwendet. Sie läßt sich mit einem Klemmring auf dem Beobachtungsobjektiv befestigen. Zur Erzeugung eines besseren Dunkelfeldes wurde sie innen elektrolytisch platiniert. Andernfalls würde man ein zu starkes Streulicht von den Wänden erhalten, das erstens die Teilchen im Tyndallkegel weniger gut hervortreten läßt, zweitens aber auch dazu führen kann, Teilchen außerhalb des Kegels mitzuzählen. Zur Abblendung des störenden Fremdlichtes von außen wurde das Beleuchtungsobjektiv mit der Küvette durch einen Schutzschirm verbunden. Das Mikroskop F, das aus dem oben genannten Grunde horizontal gestellt wird, ist so auf dem Grundbrett befestigt, daß sich die optische Achse der Beleuchtungseinrichtung mit der optischen Achse des Mikroskopes in der aufgesetzten Nebelkammer schneidet.

Die Stärke der benutzten Objektive und Okulare hängt im wesentlichen von dem erforderlichen beleuchteten Raum ab, in dem die Teilchen ausgezählt werden sollen. Dieser ist wiederum durch die Teilchenzahl der Nebel in der Raumeinheit bedingt. Der Zählraum muß den Nebeln derart angepaßt werden, daß im Durchschnitt nie mehr als 4—6 Teilchen und nie weniger als 1 Teilchen im Gesichtsfeld des Mikroskopes gezählt werden.

Die Begrenzung des Zählraumes erfolgt in der oben beschriebenen Apparatur rein optisch. Während sie in der Tiefe durch die Größe des Spaltes und durch den Vergrößerungsfaktor des Beleuchtungsobjektives bedingt ist, wird eine Seitenbegrenzung durch Okularblenden erreicht. Es erwies sich als zweckmäßig, die Tiefe des Zählraumes bei allen Versuchen konstant zu lassen und die zeitliche Teilchenzahlabnahme während einer Versuchsreihe durch Blendenwechsel auszugleichen.

Die *Zählraumtiefe* im Brennpunkt des Beleuchtungsobjektives berechnet sich angenähert aus:

$$\frac{\textit{Spaltbreite}}{\textit{Vergr.faktor d. Beleucht.Obj.}} = \textit{Kegeltiefe.}$$

Die wahre Kegeltiefe weicht aber von der berechneten dadurch ab, daß erstens der Vergrößerungsfaktor der Beleuchtungslinse von ihrer Stellung zwischen Spalt und Küvette abhängt, zweitens aber auch die Spaltbreite nicht ohne weiteres von der Stellung der Trommel des Präzisionsspaltes abzulesen ist. Es war also erforderlich, die Trommel des für alle Messungen feststehenden Spaltes bei ebenfalls unverändertem Beleuchtungsobjektiv durch direktes Ausmessen zu eichen. Zu diesem Zweck wird der Spalt, dessen Seitenbacken möglichst eng zusammengeschoben sind, horizontal gestellt. Das Spaltbild wird jetzt in einem kontinuierlich durch die Küvette gesogenen Nebelstrom erzeugt. Darin kann die Tiefe des Tyndallkegels direkt mittels eines geeichten Okularmikrometers für die verschiedenen Trommelstellungen ausgemessen werden. Die gefundenen Werte liefern, in ein Koordinatensystem eingetragen, eine geradlinige Eichkurve, die es gestattet, jede gewünschte Schichtdicke an der Trommel einzustellen. Erzeugt man den zu eichenden Tyndallkegel nun anstatt in dem Nebelstrom in einer alkoholischen Fluoresceinlösung, so gewinnt man ebenfalls eine geradlinige Eichkurve, deren Werte aber um das Verhältnis der Brechungsexponenten Luft—Fluoresceinlösung größer sind als die in Nebel erhaltenen Werte. Reduziert man die auf diese Weise gefundene Eichkurve auf Luft, so kann durch Vergleich beider Kurven festgestellt werden, ob die Tiefe des Zählraumes für die betreffenden Nebel durch *Sekundärstrahlung* der Teilchen größer geworden ist.

Es wurden nämlich von verschiedenen englischen Forschern (29) gegen die Verwendung der optischen Zählraumbegrenzung bei Teilchenzahlbestimmungen Einwände erhoben. Sie nehmen an, daß durch die helle Sekundärstrahlung der Einzelteilchen noch Nebelteilchen beleuchtet und mitgezählt werden, die außerhalb des eigentlich beleuchteten Raumes liegen. Diese Fehlermöglichkeit ist von Whytlaw-Gray durch die Verwendung einer „begrenzten" Zählkammer ausgeschaltet worden. Die Anwendung dieses Verfahrens scheint mir aber nur für stark polydisperse Aerosole notwendig, bei denen man nicht durch Regulierung der Beleuchtungsstärke die Streustrahlung ausschalten darf, um nicht kleinere Teilchen zu übersehen. Sind dagegen die Teilchen, wie bei meinen Untersuchungen, von annähernd gleicher Größenordnung, so treten bei

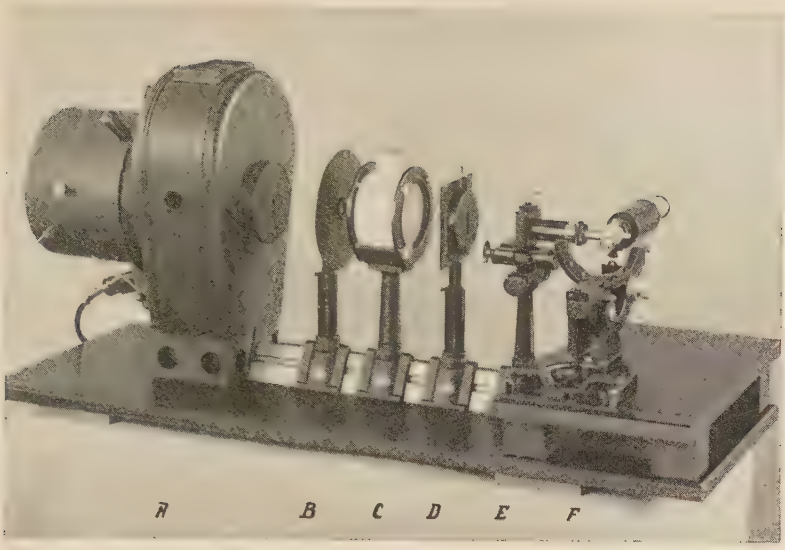

Abb. 3
Zeiß' Spaltultramikroskop für Aerosoluntersuchungen

Abb. 4
Tyndallkegel in strömenden Nebeln

der hier verwendeten Zählküvette keine Fehler bei der Teilchenauszählung auf, wie die doppelte Eichung der Zählraumtiefe ergibt.

Wie groß die eingestellte *Spaltbreite* sein muß, hängt im wesentlichen von dem verwendeten Objektiv des Beobachtungsmikroskopes ab. Die Zählraumtiefe darf auf keinen Fall die Schärfentiefe des Mikroskopes übertreffen. Dadurch würden noch beleuchtete Teilchen auf der Objektivseite des Tyndallkegels Interferenzringe zeigen (intrafokale Einstellung), die das ganze Gesichtsfeld verschleiern können. Teilchen, welche auf der entgegengesetzten Seite des Kegels liegen, erscheinen verwaschen (extrafokale Einstellung). Es muß also die Spaltbreite der Schärfentiefe angepaßt werden, oder, soweit das durch Aperturblenden möglich ist, die Schärfentiefe soweit vergrößert werden, bis der Kegel vollständig ausgezeichnet ist.

Die *Schärfentiefe*, d. h. die Dicke der Schicht, in der alle Teilchen scharf gesehen werden, ist vor allem von der Apertur des Mikroskopes abhängig. Whytlaw-Gray (30) gibt die Dicke der scharf gesehenen Schicht zu

$$S = \frac{\lambda}{(N.A.)^2} \quad \text{an.}$$

λ — mittlere Wellenlänge des Lichtes = 0,55 μ.

N.A. — Numerische Apertur des Mikroskopes.

Daraus folgt aber für das hier verwendete Objektiv 20 (N.A. = 0,40) eine notwendige Kegeltiefe von 3,4 μ, deren Einstellung kaum mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden kann. Blendet man dagegen durch eine Aperturblende auf N.A. = 0,10 ab, so kann die Kegeltiefe maximal S = 55 μ werden, ohne daß die Teilchen außerhalb des Schärfentiefenbereiches liegen.

Da bei meinen Versuchen ziemlich verdünnte Aerosole auszuzählen waren, war es erforderlich, den Zählraum so groß wie möglich zu machen. Ich benutzte deshalb eine Zählraumtiefe von 46,0 μ, die mittels des Beleuchtungsobjektives 5 von einem 240 μ breiten Spalt erzeugt wurde. Die *Seitenbegrenzung* des Zählraumes erfolgt mittels geeichter quadratischer Okularblenden nach Ehrlich. Ein Satz derartiger Blenden ermöglicht es, durch Blendenwechsel bei feststehender Kegeltiefe das Zählvolumen um das 64fache zu vergrößern. Die von solchen Blenden abgegrenzte Fläche wird durch Ausmessen der Kantenlänge mittels eines Objektmikrometers festgestellt. Die Größe des Zählraumes ergibt sich dann aus dem Produkt dieser Fläche mal der Kegeltiefe.

Benutzt man große Blenden, so darf die *Konvergenz* des Tyndallkegels nicht vernachlässigt werden. Die Bestimmung der Kegelverbreiterung am Rande des Gesichtsfeldes kann nur auf einer fotografischen Aufnahme des Kegels geschehen.

Die Abbildung 4 zeigt eine derartige Aufnahme eines Tyndallkegels von einem strömenden Nebel. Das gleichzeitig mit aufgenommene Okularmikrometer gestattet es, an den verschiedenen Stellen die Kegelbreite auszumessen. Für die *durchschnittliche Kegeltiefe* innerhalb einer Blendenfläche wird dann eingesetzt: Breite in der Mitte des Kegels + ½ Kegelverbreiterung an den Enden. Wird diese Korrektion nicht gemacht, so können sich Fehler bis zu 15% in der Zählraumbestimmung ergeben.

Das Beobachtungsmikroskop war mit einem Meßokular 17 versehen, so daß sich eine 340fache Gesamtvergrößerung ergab.

Zur Teilchenzählung wird ein langsamer Aerosolstrom durch die

Küvette 23 (Abb. 2) gesogen. Um die Zählung vornehmen zu können, muß der Nebelstrom einen Augenblick abgestoppt werden. Dadurch müssen die Teilchen sofort im Gesichtsfeld „stehen", um dann im nächsten Augenblick erneuert zu werden. Diese Forderung läßt sich am besten nach einer von Whytlaw-Gray (31) angegebenen Methode erreichen.

Die Austrittsöffnung der Nebelküvette wird über einen Kapillarhahn mit einem Nadelventil verbunden, das wiederum mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Durch das Nadelventil kann bei geöffnetem Hahn der durch die Küvette gesogene Nebelstrom reguliert werden. Der Kapillarhahn 25 wird durch ein Schneckengetriebe, das durch einen elektrischen Grammophonmotor angetrieben wird, in langsame Drehung versetzt. Dadurch wird der Nebelstrom immer für eine Zeit abgestoppt, in der die Teilchen ausgezählt werden können. Bei einiger Übung im Zählen kann die Kammer etwa 40—60mal in der Minute frisch gefüllt werden. Während bei der Zuleitung zur Küvette auf ein möglichst weites Rohr ohne starke Biegung geachtet werden muß, ist es erforderlich, daß die Verbindung Küvette—Hahn zur Verminderung des toten Raumes so kurz wie möglich gehalten wird, um eine rasche Dämpfung des abgestoppten Nebelstromes zu erzielen.

Die Registrierung der gezählten Teilchen erfolgt nach den üblichen ultramikroskopischen Zählmethoden. Ein Meßpunkt besteht aus 100—120 Einzelzählungen (= Zählfeldern), aus denen das arithmetische Mittel die mittlere Teilchenzahl in dem betreffenden Zählvolumen darstellt. Die Teilchenzahl pro cm^3 = n ergibt sich durch Division der mittleren Teilchenzahl durch das Zählvolumen.

Verdünnung der Nebel: Es stellte sich heraus, daß die nach der Methode Remy erzeugten Nebel nicht ohne Verdünnung auszuzählen waren. Die Teilchenzahlen von $N = 10^8$ bis 10^9 würden einen derartig kleinen Zählraum verlangen, daß dessen Ausmessung nicht mehr mit der erforderlichen Genauigkeit durchgeführt werden könnte. Ein weiterer erschwerender Umstand, Nebel von derartig hohen Konzentrationen auszuzählen, liegt in der großen Agglomerationsgeschwindigkeit und dem wesentlich größeren Teilchenverlust durch Haften an den Zuleitungswegen der Küvette.

Es wäre zweckmäßig gewesen, die Verdünnung des Nebels so weit zu treiben, daß die Nebel überhaupt nicht mehr agglomerieren. N. Fuchs (32) erzielt durch rasches Verdünnen hochdisperser Schwefelsäureaerosole vom Radius 10^{-6} cm auf das 10^5fache ein Aerosol, dessen Teilchenzahl sich nicht mehr wesentlich ändert. Da es sich hier aber um Nebel mit sehr viel größerer Massenkonzentration handelte, über deren Agglomerationsgeschwindigkeit noch keine quantitativen Angaben gemacht werden konnten, ließen sich auch im voraus keine Berechnungen über den notwendigen Verdünnungsgrad ausführen.

Die Verdünnung der Nebel wurde deshalb bei meinen Versuchen, ohne daß zunächst darauf Wert gelegt wurde, ein stabiles Aerosol zu erreichen, in folgender Weise durchgeführt:

Der Nebel wird mit der üblichen Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm^3 pro min durch den Dreiweghahn 16 (Abb. 2) in die Nebelkammer 17 gedrückt. Diese besteht aus einer 116 l fassenden, aus Spiegelglasplatten zusammengekitteten Küvette. Der Propeller 19 gestattet es, die eintretenden Nebel möglichst schnell und gleichmäßig in der ganzen Kammer zu verteilen. Eine Schale mit Wasser 18 erhält in der Kammer eine wasserdampfgesättigte Atmosphäre aufrecht. Durch die Ableitung 22 werden die Nebel der Zählküvette 23

zugeführt. Durch das Wattefilter 21 kann beim Absaugen der Nebel keimfreie Luft in die Kammer strömen.

Durch die Menge der in die Kammer gedrückten Nebel habe ich es in der Hand, die Verdünnung so zu wählen, daß sich der Nebel mit der vorhandenen ultramikroskopischen Einrichtung auszählen läßt. Es ist aber zu beachten, daß die Einleitungszeit nicht zu lange ausgedehnt wird, da sonst während dieses Vorganges die bereits verdünnten Nebel beträchtlich agglomerieren können. Das würde zu polydispersen Aerosolen führen. Überhaupt wird sich auf diese Weise kaum ein verdünnter isodisperser Nebel erzeugen lassen, da keine sofortige Verdünnung auf den ganzen Raum zu erzielen ist. Für kurze Zeiten sind beim Verdünnungsvorgang immer einzelne Schwaden in der Kammer zu beobachten, in denen eine ungleichmäßige Verteilung der Teilchen eine verschieden große Agglomerationsgeschwindigkeit hervorrufen wird. Ferner werden durch das notwendige Umrühren mit dem Propeller die Agglomerationsverhältnisse ziemlich unübersichtlich. Teilchen, die in die Nähe des Propellers kommen, werden sicher eine größere Agglomerationsbeschleunigung erfahren, als diejenigen, die nur durch Luftströmungen in Wandnähe der Kammer verteilt werden. Um einigermaßen vergleichbare Werte zu erzielen, wurde bei allen Messungen dieselbe Propellergeschwindigkeit und die gleiche Verdünnungszeit angewendet.

Das günstigste Volumen der zu verdünnenden Nebel betrug für alle Versuche 200 cm^3. Diese Menge wurde mit dem Strömungsmesser abgemessen. Da die Genauigkeit der Teilchenzählung etwa mit 10% anzugeben ist, spielt der Fehler bei der Abmessung des Nebels mit dem Strömungsmesser keine große Rolle.

Während des eine Minute erfordernden Einleitens der Nebel wird der Propeller in rasche Umdrehung versetzt. Das Umrühren wird bei allen Versuchen noch 30 sec nach dem Einleiten fortgesetzt. Dadurch erhält man sicher einen gleichmäßig in der Kammer verteilten Nebel, der im Verhältnis 1 : 580 verdünnt ist. Diese Verdünnung ist jetzt gerade so groß, daß etwa 1—5 Teilchen im Gesichtsfeld bei der ultramikroskopischen Auszählung zu sehen sind.

Aufnahme und Auswertung der Fallkurven: Es stellte sich heraus, daß auch der verdünnte Nebel seine Teilchenzahl noch ziemlich rasch mit der Zeit ändert. Deshalb wurde es notwendig, von einer Verdünnung mehrere Meßpunkte in kurzen Zeitabständen aufzunehmen. Dadurch erhielt man eine Teilchenzahl-Zeitkurve. Als „Zeit" wurde der Zeitpunkt der mittleren Beobachtungsdauer eines Meßpunktes eingesetzt. Der Beginn des Einleitens der unverdünnten Nebel in die Kammer wurde als Zeitpunkt 0 gerechnet. Die „Teilchenzahl" wurde nach den Angaben der Seite 38 bestimmt. Aus einer derartigen Kurve kann man durch Extrapolation auf den Zeitpunkt 0 die anfängliche Teilchenzahl des verdünnten Nebels bestimmen. Diese Größe ergibt mit dem Verdünnungsfaktor (für alle Messungen $\frac{1160}{200} = 5{,}80 \cdot 10^2$) multipliziert die gesuchte Teilchenzahl in einem Kubikzentimeter des unverdünnten Nebels eine Minute nach der Entstehung.

Als Beispiel für eine derartige Kurvenaufnahme seien die beiden Messungen des Versuches 11 der Tab. 4 T für trocken aus 35,5%igem Oleum erzeugte Nebel in der Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3.

Beispiel einer Teilchenzahlkurvenaufnahme.

1. Messung:

Blende	mittl. Zeit t min	gez. Teilch. / Zählfelder	mittl. Teilch.zahl / Zählraum	Teilch.zahl cm^3 n	$1/n \cdot 10^6$
6	6,7	152/ 95	1,60	$3{,}86 \cdot 10^5$	2,59
6	10,5	200/100	2,00	$4{,}82 \cdot 10^5$	2,08
6	17,5	155/100	1,55	$3{,}74 \cdot 10^5$	2,67
6	26,0	144/100	1,44	$3{,}47 \cdot 10^5$	2,88
6	31,0	172/100	1,56	$3{,}76 \cdot 10^5$	2,65
7	43,0	288/120	2,40	$2{,}82 \cdot 10^5$	3,55
7	50,0	257/120	2,14	$2{,}52 \cdot 10^5$	3,97
7	63,0	229/110	2,08	$2{,}44 \cdot 10^5$	4,10
7	77,0	237/135	1,76	$2{,}08 \cdot 10^5$	4,80

Die Größe des Zählraumes betrug für:

Blende 6 — $415 \cdot 10^{-8}$ cm^3

Blende 7 — $850 \cdot 10^{-8}$ cm^3.

2. Messung:

Blende	mittl. Zeit t min	gez. Teilch. / Zählfelder	mittl. Teilch.zahl / Zählraum	Teilch.zahl cm^3 n	$1/n \cdot 10^6$
6	6,0	204/ 95	2,15	$5{,}17 \cdot 10^5$	1,93
6	11,8	222/125	1,77	$4{,}27 \cdot 10^5$	2,34
6	22,0	174/105	1,66	$3{,}99 \cdot 10^5$	2,51
6	32,0	133/100	1,33	$3{,}05 \cdot 10^5$	3,28
6	44,5	116/115	1,00	$2{,}41 \cdot 10^5$	4,15
7	56,0	178/100	1,78	$2{,}09 \cdot 10^5$	4,78
7	62,2	202/120	1,68	$1{,}98 \cdot 10^5$	5,05
7	73,8	107/ 80	1,34	$1{,}57 \cdot 10^5$	6,37
7	90,0	127/110	1,15	$1{,}36 \cdot 10^5$	7,36

Trägt man die Werte für n der Tab. 3 in ihrer Abhängigkeit von t in ein Koordinatensystem ein, so erhält man, wie Fig. 7 zeigt, zwei nahezu gleiche, hyperbelähnliche Kurven. Die Kreise geben die Werte der Messung 1 wieder, während Messung 2 durch die Dreiecke dargestellt wird.

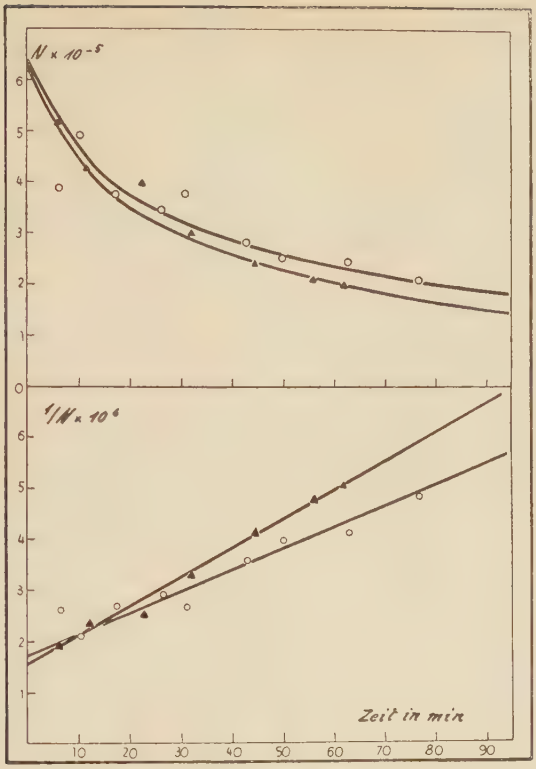

Fig. 7.

Teilchenzahlkurven für einen Schwefelsäurenebel.

Nach den Gesetzen der Koagulation von Smoluchowsky muß die Abhängigkeit der reziproken Teilchenzahlen eine lineare Funktion der Zeit darstellen. Tatsächlich fanden Whytlaw-Gray und Jander diese Bedingung für Aerosole mit geringer Massenkonzentration sehr gut erfüllt. Während die Auswertung der Fallkurven des Teiles C dieser Arbeit keine Übereinstimmung mit der Theorie zeitigte, scheint für einige Konzentrationen der um das 580fache verdünnten Nebel die lineare Abhängigkeit von 1/n von der Zeit einigermaßen gut erfüllt zu sein. Für das angegebene Beispiel stellen die Geraden der Fig. 7 die 1/n-Werte dar, die für beide Messungen annähernd einen gemeinsamen Schnittpunkt mit der Ordinate haben. Die aus beiden Darstellungsarten (Kurve und Gerade) extrapolierten Teilchenzahlen zur Zeit 0 liefern ein recht gut übereinstimmendes Resultat. Es wurde aber trotzdem zur Extrapolation der anderen Messungen nicht die günstigere lineare Darstellungsart gewählt, da es sich zeigte, daß namentlich für höhere Konzentrationen diese lineare Abhängigkeit nicht mehr bestand.

Für das angegebene Zählbeispiel beträgt die Teilchenzahl des verdünnten Nebels zur Zeit 0: $n = 6{,}45 \cdot 10^5$. Dieser Wert, multipliziert mit dem Verdünnungsfaktor, liefert für den gesuchten Wert N der unverdünnten Nebel $N = 3{,}74 \cdot 10^8$.

Meßgenauigkeit der Teilchenzahlbestimmungen:

Der prozentuale Fehler, der durch die statistische Streuung der Einzelzählungen eines Meßpunktes hervorgerufen wird, beträgt bei M-Teilchen in N-Zählfeldern nach Wiegener und Russel (33):

$$p = \frac{100}{\sqrt{M}} \% \text{ des Mittelwertes } \frac{M}{N}$$

d. h. also bei meinen Messungen ist der durchschnittliche Fehler eines Meßpunktes 7—10%. Dazu kann noch ein Fehler in der Zählraumbestimmung kommen. Dieser richtet sich nach der am wenigsten genau zu bestimmenden Größe des Zählvolumens, das ist die mittlere Kegeltiefe. Während für kleine Blenden der Fehler nicht sehr groß wird, weil die Konvergenz des Tyndallkegels innerhalb der Blendenfläche hier nur gering ist, kann er bei großen Blenden wegen der beträchtlichen Abweichung der Kegeltiefe am Rande trotz der Korrektion 5% und darüber betragen. Der Gesamtfehler eines Meßpunktes der Kurve kann zu 10—15% angegeben werden.

Bei vielen Nebeln wird die Extrapolation dadurch erschwert, daß die Teilchenzahlkurven das typische Bild eines polydispersen Aerosols liefern. Dieses gilt besonders für die mit trockener Luft erzeugten Nebel. Sie zeigen nämlich zuerst ein scheinbar starkes Anwachsen der Teilchenzahl, um dann nach Durchlaufen eines Maximums einen normalen Koagulationsgang zu zeigen. Bis zum Teilchenzahlmaximum sind auch immer einige große, helle Beugungsbilder, die schnell durch das Gesichtsfeld fallen, neben kleinen, eine lebhafte Brownsche Bewegung zeigenden Teilchen, zu beobachten.

Eine Erklärung für diese Beobachtung ist darin zu finden, daß die großen Teilchen im Anfang der Teilchenzahlkurven von der unerwünschten Agglomerationsbeschleunigung beim Verdünnungsvorgang herrühren. Dagegen sind die Teilchen, die sofort stark verdünnt wurden, anfänglich noch so klein, daß sie nicht mitgezählt werden konnten. Verdünnt man dagegen die wesentlich grobteiligeren feucht abgeblasenen Nebel, so besitzen die in die Kammer eintretenden konzentrierten Nebel schon eine derartige Teilchengröße, daß sie ohne weiteres im Mikroskop als helle Beugungsscheibchen wahrgenommen werden können. Nach längerer Beobachtungszeit schienen alle Nebel von gleicher Teilchengröße zu sein, soweit ein Schluß von der Helligkeit der Beugungsscheibchen auf die Teilchengröße zulässig ist.

Es läßt sich aber nicht ohne weiteres von der Feststellung eines polydispersen verdünnten Nebels auf den Dispersitätsgrad des konzentrierten Nebels schließen. Ist der konzentrierte Nebel isodispers, so kann nur eine rapide Verdünnung zu einem isodispersen verdünnten System führen. Ist er an sich schon polydispers, so wird im resultierenden verdünnten Nebel diese Eigenschaft im verstärkten Maße auftreten.

Zu diesen Fehlern kommt noch hinzu, daß in der Zuleitung zur Zählküvette noch ein unübersichtlicher Teilchenzahlverlust durch Sedimentation eintreten kann, der bei den höchstkonzentrierten Nebeln bis zu 15% ausmacht. Eine weitere Möglichkeit des Teilchenverlustes ist durch Herausschleudern der Teilchen an die Wandung der Nebelkammer beim Durchmischen gegeben. Ein derartiger Effekt ließ sich aber nicht nachweisen. Der Nachweis wurde derart erbracht, daß bei dauernder Rotation des Propellers 1000 cm^3 Nebel mit einem Elektrolytgehalt von 76,3 mg H_2SO_4 in die Kammer geblasen wurde. Daraufhin wurden 10 l des verdünnten Nebels, der noch 6,94 mg H_2SO_4 enthalten

mußte, abgesogen und analysiert. (Die Verdünnung beim Absaugen durch Luft ist dabei in Rechnung gestellt.) Die Analyse ergab 6,82 und 7,34 mg H_2SO_4. Dieses Ergebnis scheint auf keinen derartigen Effekt hinzudeuten.

Ergebnis der Teilchenzahlbestimmungen: Die nach obiger Methode bestimmten Teilchenzahlen für die verschiedenen Erzeugungssäuren sind in der Tab. 4 zusammengestellt. Tab. 4 T gilt für trocken abgeblasene Nebel und Tab. 4 F für feucht abgeblasene Nebel. Diejenigen Meßpunkte, für die Parallelbestimmungen gemacht wurden, zeigen eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung. Die Abweichungen überschreiten nicht 10%.

Tab. 4 T.

Teilchenzahlen für trocken abgeblasene Nebel.

Konzentr. d. Oleums in % SO_3	Teilchenzahl im $cm^3 . 10^{-8}$	Konzentr. d. Oleums in % SO_3	Teilchenzahl im $cm^3 . 10^{-8}$
63,0	1,25	38,9	4,20
50,7	1,19	38,9	4,06
49,2	2,90	35,5	3,75
47,2	2,44	35,5	3,75
47,2	2,53	31,2	2,75
46,0	3,62	30,8	2,84
46,0	3,82	21,5	3,12
45,4	6,95	21,5	2,90
42,4	4,05	15,9	2,55
40,0	3,76	8,2	1,56
39,0	3,42		

Tab. 4 F.

Teilchenzahlen für feucht abgeblasene Nebel.

Konzentr. d. Oleums in % SO_3	Teilchenzahl im $cm^3 . 10^{-8}$	Konzentr. d. Oleums in % SO_3	Teilchenzahl im $cm^3 . 10^{-8}$
58,2	1,07	25,5	1,74
49,3	1,51	15,9	1,65
45,4	2,07	8,0	0,99
40,0	2,32	3,8	1,73
37,6	1,97		

Fig. 8.

Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Oleumkonzentration.

Die Werte der Tabellen 4 T und 4 F sind in der Fig. 8 graphisch dargestellt. Die ausgezogene Kurve gilt für die T-Nebel*, während die gestrichelte für die F-Nebel gezeichnet wurde. Die T-Kurve zeigt wesentlich größere Abweichungen der Meßpunkte von der wahrscheinlichen Mittelkurve, als sie bei den F-Kurven auftreten. Das mag damit zusammenhängen, daß die verdünnten T-Nebel polydisperser sind als die F-Nebel. Die mittlere Abweichung der Meßwerte von der Kurve beträgt etwa 9%. Für sehr niedrige und sehr hohe SO_3-Konzentrationen wird der Fehler allerdings wesentlich höher liegen, da hier die Zählfehler am größten sein können. Bei niedrigen SO_3-Konzentrationen ist es die Kleinheit der Teilchen und bei hohen der Verlust durch Sedimentation, der eine zu niedrige Teilchenzahlbestimmung verursachen kann.

Eine eingehende Diskussion der Teilchenzahlkurve Fig. 8 folgt im Zusammenhang mit der Besprechung der anderen Meßergebnisse am Schluß des Teiles D dieser Arbeit.

b) Bestimmung der Massenkonzentration M.

Im allgemeinen macht die Bestimmung der Massenkonzentration eines Aerosols immer gewisse Schwierigkeiten. Erstens ist es nicht einfach, für stark verdünnte Systeme ein geeignetes Filter zu finden, und zweitens ist die große Sorgfalt erfordernde Bestimmung der geringen Gewichtszunahme nach der Filtration mit der Mikrowaage sehr zeitraubend.

Die hier untersuchten Nebel zeichnen sich durch eine sehr hohe Massenkonzentration aus. Dieser Umstand ermöglicht die Benutzung wesentlich größerer Filter gegenüber der Untersuchung der Aerosole mit niedrigen Konzentrationen und damit auch die Gewichtsbestimmung mit der gewöhnlichen analytischen Waage.

* Diese Darstellung wird für sämtliche folgenden Kurven beibehalten. Ebenfalls werden des einfacheren Ausdrucks wegen die Nebel, die mit trockener Luft abgeblasen werden, als „T-Nebel" und diejenigen, welche mit feuchtigkeitsgesättigter Luft erzeugt werden, als „F-Nebel" bezeichnet werden. (Entsprechend: T- und F-Kurven.)

Absorptionsgeräte: Als Filtergefäß wurde bei diesen Messungen der 7 cm lange Schenkel eines Chlorcalcium-U-Rohres verwendet, dessen Ein- und Ableitungsrohr sich mit kleinen Schliffkappen verschließen ließ. Das Rohr faßte etwa 1,0—1,3 g, in einem Volumen von 10 cm^3 mäßig fest gestopfte Filterwatte, die aus einem, für bestimmte Zwecke technisch hergestellten Spezialprodukt bestand. Diese Filterfüllung hielt in der benutzten Schichtlänge von 4—5 cm die Nebel nahezu quantitativ zurück. Es ließen sich zwar bei der Absorption einzelne Schwebstoffteilchen im durchgegangenen Luftstrom ultramikroskopisch nachweisen. Die Prüfung der Absorptionsleistung nach dem Verfahren von H. Remy (1) ergab jedoch für ein frisch gefülltes Filter ein Absorptionsvermögen von 98,95 und 98,93% bei einer Teilchengröße des Prüfnebels von $r = 4,5 \cdot 10^{-5}$ cm. Ein schon benutztes Filter lieferte bei einem Prüfnebel mit etwas kleinerem Radius die Absorptionswerte 99,89 und 99,91%. Dieser Fehler liegt innerhalb der üblichen Streugrenze der Meßwerte für die Massenkonzentration.

Die Filtersubstanz war leider so beschaffen, daß sie nicht nur die Schwebstoffteilchen zurückhielt, sondern zum Teil auch den vom Nebelstrom aus dem Sättigungsgefäß mitgeführten Wasserdampf. Namentlich das frisch gefüllte Filter absorbierte bis zu 30% vom vorhandenen freien Wasserdampf. Aus dem Grunde war es notwendig, die aerosolförmige Schwefelsäure und die gesamte mitgeführte Wasserdampfmenge als Summe zu bestimmen und nachher die berechnete freie Wasserdampfmenge abzuziehen.

Der in dem Wattefilter nicht absorbierte Wasserdampf wurde quantitativ in einem, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Schraubenkaliapparat zurückgehalten. Die Zu- und Ableitungen dieses Absorptionsgefäßes waren ebenfalls durch Schliffkappen verschließbar, um eine spätere Aufnahme von Wasser zu vermeiden.

Ausführung der Messung und Berechnung von M: Die Messung wurde derart ausgeführt, daß dicht hinter der kurzen Ableitung 15 (Abb. 2) das Filter angesetzt wurde und anschließend das Wasserdampfabsorptionsgefäß. Für jeden Versuch wurden 1200 cm^3 Nebel verwendet. Die Summe der Gewichtszunahme in beiden Gefäßen, umgerechnet auf 1000 cm^3, gibt M + freien Wasserdampf an. Wieviel für letzteren in Abzug zu bringen ist, wird auf folgende Weise berechnet:

Die auf Seite 33 beschriebenen Versuche zeitigten eine 90%ige relative Sättigung eines Luftstromes mit Wasserdampf durch eine Drechsel-Waschflasche bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm^3 pro Minute. Dieser Sättigungsgrad wird auch bei einem Nebelstrom angenommen. Zur Berechnung dieser Wasserdampfmenge entnehme ich aus einer Kurve, welche die Abhängigkeit der absoluten Feuchte der gesättigten Luft von der Temperatur angibt, diejenige Menge Wasser in mg, die gemäß der Temperatur des Sättigungsgefäßes bei 100%iger relativer Feuchte in 1000 cm^3 Luft enthalten sein muß. 90% dieses Wertes werden dann von der Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße abgezogen. Als Temperatur des Sättigungsgefäßes wurde die im Thermostaten gemessene Temperatur genommen.

Diese Berechnungsart setzt voraus, daß die Sättigung eines Nebelstromes mit Wasserdampf in der gleichen Weise erfolgt, wie die Sättigung eines Luftstromes. Zweifellos ist im ersten Fall der Vorgang wesentlich komplizierter; denn hier erfolgt zwar eine Beladung des Trägergases mit Wasserdampf, dieser wird sich jedoch zum allergrößten Teil sofort wieder auf den vorhandenen

Nebelteilchen kondensieren. (Bemerkbar an der Zunahme der Undurchsichtigkeit der Nebel.)

Das müßte für Nebel aus hochprozentigem Oleum, die einen großen Elektrolytgehalt besitzen, dahin führen, daß hier der Wasserdampfgehalt des Trägergases niedriger gefunden wird als derjenige in Nebeln mit geringer Elektrolytkonzentration, da die konzentrierten Kerne hygroskopischer sind als die anderen. Selbst wenn man annimmt, daß die Kondensation zum größten Teil schon während des Durchperlens der Nebel durch das Wasser erfolgt — wobei also noch außerdem eine den früheren Versuchen entsprechende Beladung des Luftstromes mit Wasserdampf stattfindet — müßte dieser Effekt bemerkbar sein. Die Kondensation würde sich dann auch beim Weiterströmen der Nebel fortsetzen, wenn keine Ergänzung des kondensierten Wassers möglich ist. Andernfalls müßte man schon annehmen, daß ein Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und Nebeltröpfchen bereits beim Aufsteigen der Nebelblase im Sättigungsgefäß eingetreten ist. Daß es derartige „Gleichgewichtströpfchen" in einer gesättigten Wasserdampfatmosphäre nicht gibt, zeigen die theoretischen Arbeiten von Dooley und Goodeve (34). Die Auswertung meiner Versuche in dieser Richtung* bestätigen dieses Ergebnis.

Der nach diesen Erörterungen zu erwartende Effekt ist tatsächlich aus einigen Meßergebnissen zu entnehmen. Bei hohem Elektrolytgehalt ist die aus der Gewichtszunahme des Schwefelsäureabsorptionsgefäßes berechnete prozentuale Sättigung der Luft viel geringer als bei niedrigen. Dagegen müßte man bei fast allen feucht abgeblasenen Nebeln aus den Meßergebnissen auf einen Sättigungsgrad von über 100% schließen. Eine derartige Übersättigung in Gegenwart hygroskopischer Kondensationskerne ist natürlich unmöglich. Dieser Befund wird wahrscheinlich dadurch vorgetäuscht, daß die großen Nebelteilchen dieser Erzeugungsart nicht in demselben Maße von dem Wattefilter zurückgehalten werden wie die feinteiligen**. Dadurch muß natürlich in dem Wasserdampfabsorptionsgefäß eine erhöhte Gewichtszunahme eintreten. Es ist deshalb erforderlich, eine für alle Versuche gleichartige Berechnung von M durchzuführen, um vergleichbare Resultate zu gewinnen.

Die so erhaltenen Meßergebnisse für die Massenkonzentration in Abhängigkeit von der Konzentration der Erzeugungssäure sind in Tab. 5 T und 5 F zusammengestellt. Die dort angegebene Raumtemperatur entspricht der Temperatur des Luftstromes und des Oleums. Die Temperatur des Sättigungsgefäßes wird durch die im Thermostaten herrschende Temperatur bestimmt.

Faßt man die Ergebnisse in einer Kurve zusammen, so ergibt sich Fig. 9. Die Abweichung der Meßwerte von der wahrscheinlichen Mittelkurve T ist nicht größer als 3%, während sie für die F-Kurve im Intervall 20—35% SO_3 wahrscheinlich etwas größer ist. Derartige Schwankungen können dadurch eintreten, daß die Temperaturunterschiede des Luftstromes und des Sättigungswassers noch einen Einfluß ausüben auf die Wasserbeladung. Ebenfalls können kleine Änderungen des Dampfdruckes im Sättigungsgefäß durch absorbierte Nebel von Einfluß sein.

---

* Siehe Seite 63—64.

** Diese Folgerung steht auch im Einklang mit dem Prüfergebnis der Absorptionsleistung der Filter, Seite 45.

Tab. 5 T.

Massenkonzentration der trocken abgeblasenen Nebel.

Nr.	Konz. d. Oleums % SO_3	Raumtemp. Grad	Temp. d. Sättigungsgefäßes Grad	Einzelwerte der Nebelmasse mg Nebel/1000 cm^3 1	2	Massenkonz. M mg/1000
1	63,5	18	14,9	293,9	300,8	297,3
2	54,0	20	19,5	305,0	— *	305,0
3	51,0	20	17,5	360,2	337,5	348,9
4	49,0	19	18,5	331,5	328,5	330,0
5	47,0	21	18,5	312,0	304,0	308,0
6	45,4	20	18,7	287,6	287,3	287,5
7	43,4	22	20,0	253,1	—	253,1
8	43,2	22	19,8	238,4	229,2	233,8
9	43,0	22	20,7	245,3	—	245,3
10	42,0	21	19,0	204,6	233,9	219,2
11	39,5	22	20,1	187,1	187,4	187,3
12	37,1	20	19,2	129,0	139,9	134,5
13	35,0	22	21,0	121,7	127,9	124,8
14	31,5	20	18,8	81,7	82,3	82,0
15	26,8	20	19,5	62,6	63,1	62,9
16	21,3	19	17,8	34,0	32,3	33,1
17	15,9	22	20,0	29,2	28,2	28,7
18	8,0	21	19,8	15,2	15,1	15,2
19	3,9			**	**	**

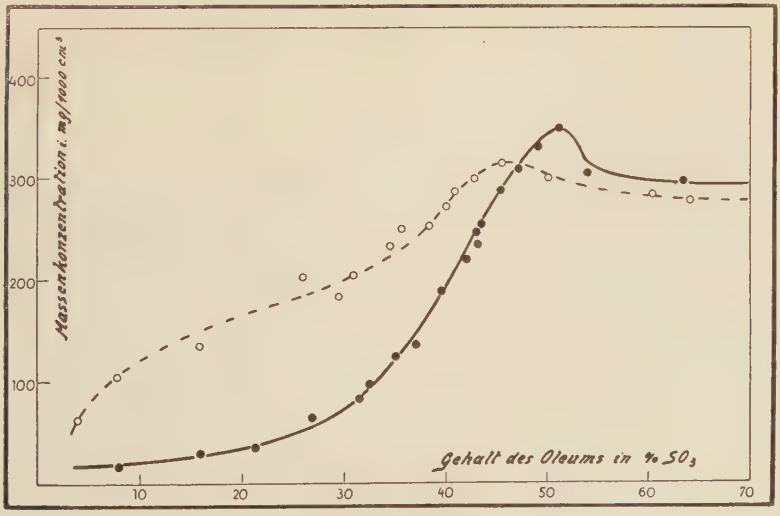

Fig. 9.

Abhängigkeit der Massenkonzentration von der Oleumkonzentration.

* Die Messungen, bei denen nur ein Wert vorliegt, sind ergänzend hinzugefügt und ohne Parallelbestimmung ausgeführt worden.

** Die Massenkonzentration für Wert 19 war so gering, daß eine einwandfreie Gewichtszunahme des Filters nicht festgestellt werden konnte.

Tab. 5 F.

Massenkonzentration der feucht abgeblasenen Nebel.

Nr.	Konz. d. Oleums % SO_3	Raumtemp. Grad	Temp. d. Sättigungsgefäßes Grad	Einzelwerte der Nebelmasse mg Nebel/1000 cm^3 1	2	Massenkonz. M mg/1000
1	64,0	21	18,9	274,6	277,5	276,0
2	60,5	20	16,7	269,3	299,3	284,3
3	50,0	19	20,0	305,9	292,2	299,0
4	45,4	21	20,1	321,6	307,7	314,7
5	42,7	21	18,5	297,9	—	297,9
6	40,8	21	20,0	287,6	286,1	286,8
7	40,0	20	17,9	271,1	—	271,1
8	38,3	20	18,5	251,2	252,2	251,7
9	35,6	21	19,5	245,8	250,9	248,4
10	34,5	20	20,0	228,4	234,4	231,4
11	30,8	19	20,2	200,4	205,1	202,8
12	29,5	21	20,3	181,9	—	181,9
13	25,9	22	20,0	203,8	198,9	201,3
14	15,9	20	18,6	133,3	134,4	133,9
15	7,8	21	20,0	102,3	104,3	103,3
16	4,0	21	19,6	64,9	58,0	61,5

c) Bestimmung der Elektrolytkonzentration E.

Der Gehalt eines Schwefelsäurenebels an freier Schwefelsäure wurde bei den früheren Untersuchungen nach der von H. Remy angegebenen Methode derart bestimmt, daß man ein gewisses Nebelvolumen in einer Flasche sedimentieren ließ und dann aus der elektrischen Leitfähigkeit des Sedimentes den Elektrolytgehalt berechnete. Diese Methode des Abfangens der Nebel hat den Vorzug der apparativen Einfachheit und liefert für Nebel mit beträchtlicher Teilchengröße exakte Ergebnisse. Nur bei Bestimmungen des Elektrolytgehaltes sehr feinteiliger Nebel, wie sie zum Teil bei meinen Versuchen auftreten, ist zu beobachten, daß während des Einleitens in die Sedimentiergefäße feine Nebelschwaden mit der herausgedrückten Luft entweichen, obwohl die Hauptmenge der Nebel wie eine einströmende Flüssigkeit im Gefäß ansteigt. Das muß zu Fehlbestimmungen führen, die besonders bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten ziemlich stark von den wahren Werten abweichen können. Unbequem bei der Methode ist die mehrere Stunden erfordernde Sedimentation. Es ergab sich deshalb die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, nach dem man rasch und quantitativ Schwefelsäurenebel zur analytischen Bestimmung aus einem Nebelstrom entfernen kann.

Elektrische Niederschlagung von Schwefelsäurenebeln: Ein von mir konstruiertes Filter, das nach dem Prinzip des Cottrell-Verfahrens arbeitet, erfüllt obige Forderung in weitgehendem Maße.

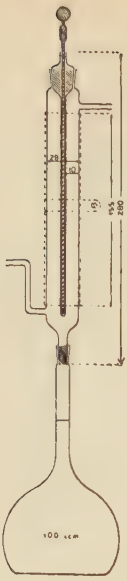

Abb. 5.

Apparat zur elektrischen Niederschlagung von Schwefelsäurenebeln.

Die Apparatur, die in Abb. 5 wiedergegeben ist, besteht aus einem kühlermantelähnlichen Glasrohr, das außen mit einem enganliegenden Zylinder aus dünnem Kupferblech umgeben ist (gestrichelte Linie). Oben ist der Apparat durch einen Schliffstopfen verschlossen, der ein im Zylinder zentriertes Glasrohr trägt. Dieses Rohr nimmt einen als innere Elektrode dienenden Kupferstab auf. Dadurch besteht der Innenraum dieses als Kondensator anzusprechenden Niederschlagsgefäßes vollkommen aus Glas, was für ein sauberes analytisches Arbeiten erforderlich ist. Im Gegensatz zu der üblichen Schwebstoffabscheidung nach dem Cottrell-Verfahren ist diese Vorrichtung für Schwefelsäurenebel schon wirksam, wenn sie mit Wechselstrom von hoher Spannung betrieben wird. Schließt man die beiden Pole eines etwa 20—30 000 Volt liefernden Induktors an die beiden Belege des Apparates, so wird der unten eintretende Nebelstrom vollständig vom Schwebstoff befreit. In dem austretenden Gasstrom sind mit dem Ultramikroskop keine Nebelteilchen mehr nachzuweisen. Selbst bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 900 cm^3/min ist bei der obigen Betriebsspannung die Entfernung der Nebel quantitativ. Ob sich auch Schwebstoffe, die nicht als „Nebel" vorliegen, auf diese Weise abfangen lassen, ist noch nicht geprüft worden.

Aus Beobachtungen an dem in Betrieb befindlichen Apparat möchte ich die Wirkungsweise nicht auf eine rein statische Anziehung der Nebelteilchen an die Elektroden zurückführen. Vielmehr schlägt sich der zu Anfang eintretende Nebel zum Teil als feine Schwefelsäurehaut auf den Glaselektroden nieder. Dadurch wird das innere Glasrohr, vorausgesetzt, daß der Kupferstab an den positiven Pol des Induktors geschaltet wird, zu einer Sprühelektrode. Die vor allem am Ende dieser Elektrode sich ausbildende Koronaentladung (stärkste Krümmung!) lädt die hier einströmenden Nebel stark heteropolar auf. Dadurch erfolgt, wie N. Fuchs (35) nachwies, eine enorm rasche Agglomeration.

Die agglomerierten Teilchen setzen sich nun infolge ihrer Schwere bzw. ihrer Aufladung an die Wandung des Niederschlagsapparates und können sofort nach Beendigung des Versuches mit Leitfähigkeitswasser in den angeschliffenen Meßkolben gespült werden. Dieser wird bis zur Marke aufgefüllt (100 cm^3).

Berechnung der Elektrolytkonzentration: Die so erhaltene verdünnte Schwefelsäure wird in ein Leitfähigkeitsgefäß mit bekannter Kapazität gefüllt und der Widerstand bestimmt. Hieraus berechnet man das Leitvermögen κ bei 18°. Mittels einer Näherungsrechnung findet man dann aus der Kurve der Abhängigkeit der Äquivalentkonzentration η von dem Äquivalentleitvermögen $\Lambda = \frac{k}{\eta}$ die Äquivalentkonzentration in 1 cm^3 (36). Auf diese Weise erhält man also die Anzahl Grammäquivalente Schwefelsäure von 1 cm^3 in der auf 100 cm^3 aufgefüllten Schwefelsäure. Insgesamt sind also 100 η Grammäquivalente vom Äquivalentgewicht 49,04 in 1200 cm^3 Nebel enthalten; das heißt in 1000 cm^3 Nebel sind

$$E = \frac{\eta \cdot 100 \cdot 49{,}04 \cdot 1000}{1200} \text{ mg } H_2SO_4 \text{ enthalten.}$$

Eine Fehlermöglichkeit besteht bei der elektrischen Niederschlagung der Nebel. Es bilden sich nämlich bei der Sprühentladung geringe Mengen von Ozon und Stickoxyden, die wohl die Leitfähigkeit etwas erhöhen könnten. Während das Ozon zum größten Teil mit der durchströmenden Luft herausgespült wird, lassen sich die zu ihren Säuren gelösten Stickoxyde in ganz geringen Spuren in der Schwefelsäure nachweisen. Die Diphenylamin-Reaktion ergibt erst nach 50 min einen schwachblauen Ring. Eine jodometrische Bestimmung konnte deshalb nicht durchgeführt werden. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß hierdurch eine Beeinflussung der Leitfähigkeit für hohe Elektrolytkonzentrationen nicht sehr groß sein kann. Bei ganz niedrigen Konzentrationen (etwa 1 mg H_2SO_4/1000 cm^3 Nebel) könnte der Fehler schon merkbar werden. Nimmt man aber an, daß beim Durchströmen von Nebeln die gleiche Menge fremder Elektrolyte gebildet wird, wie sie beim Durchströmen von Luft durch einen Blindwert nachgewiesen wurde, so wird der hierdurch bedingte Fehler nicht größer als 3‰. Dieser Fehler liegt noch unterhalb der experimentell gefundenen Streuung der Meßwerte.

Tab. 6 T.

Elektrolytkonzentration und Absorption für trocken abgeblasene Nebel.

Nr.	Konz. d. Oleums % SO_3	Einzelwerte d. Elektrol.gehalte mg H_2SO_4/1000 cm^3 1	2	Elektrol. konz. mg/1000 E	Mittl. E nach Absorption	Prozent. Absorption in % C
1	63,5	91,7	87,9	89,8	27,0	69,9
2	54,0	78,8	77,8	78,3	23,1	70,4
3	51,5	66,0	72,2	69,2	—	—
4	51,0	85,6	83,6	84,6	25,8	69,5
5	49,0	67,6	61,1	64,3	—	—
6	47,0	53,8	52,8	53,3	21,9	58,9
7	45,4	50,9	—	50,9	22,8	55,2
8	43,4	41,7	—	41.7	—	—
9	43,2	35,7	34,7	35,2	17,7	50,3
10	43,0	34,9	—	34,9	16,5	52,7
11	42,1	32,3	32,3	32,3	13,3	59,4
12	40,7	23,3	23,9	23,6	14,3	39,4
13	39,5	22,3	22,3	22,3	13,8	37,1
14	38,2	18,0	16,0	17,0	11,5	32,4
15	37,3	14,6	13,6	14,1	8,50	39,5
16	35,0	11,7	11,3	11,5	6,45	45,1
17	31,5	6,90	7,36	7,13	4,23	38,7
18	26,8	5,43	—	5,43	4,29	21,1
19	21,3	—	1,04	1,04	0,85	18,3
20	15,9	1,00	0,74	0,87	—	—
21	8,0	—	0,19	0,19	—	18,2*
22	3,0	**	**	—	—	—

* Bestimmt aus den Widerständen.
** Nicht mehr bestimmbar.

Tab. 6 F.

Elektrolytkonzentration und Absorption für feucht abgeblasene Nebel.

Nr.	Konz. d. Oleums % SO_3	Einzelwerte d. Elektrol.gehalte mg H_2SO_4/1000 cm^3 1	2	Elektrol. konz. mg/1000 E	Mittl. E nach Absorption	Prozent. Absorption in % C
1	64,0	96,2	93,9	95,1	21,6	73,5
2	60,5	109,0	88,2	98,6	24,6	75,0
3	48,8	83,9	83,9	83,9	21,0	74,9
4	45,4	76,7	75,5	76,1	18,3	75,8
5	42,7	64,4	63,7	64,0	18,7	70,8
6	40,8	58,5	53,3	55,9	19,9	64,5
7	40,0	57,2	56,2	56,7	19,6	65,5
8	38,3	46,5	44,7	45,6	18,9	58,5
9	35,6	37,2	35,9	36,6	15,6	57,4
10	34,5	37,6	—	37,6	15,2	59,5
11	31,0	32,2	—	32,2	13,1	59,4
12	25,9	25,9	26,2	26,0	12,4	52,3
13	15,9	18,0	17,0	17,5	9,00	48,6
14	7,8	10,9	12,6	11,8	6,69	44,8
15	3,7	6,13	6,09	6,11	3,05	50,1

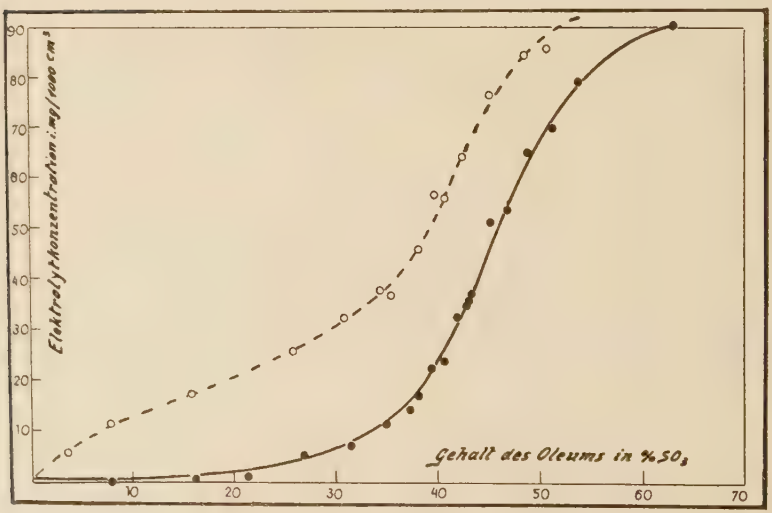

Fig. 10.

Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration von der Oleumkonzentration.

Zur Ausführung der Messung wird der Apparat direkt an die Ableitung 15 (Abb. 2) geschlossen. Um ein stetiges Abblasen der Nebel für eine Säurekonzentration zu erreichen, wurden nach Möglichkeit die verschiedenen Nebelanalysen sofort hintereinander ausgeführt, ohne daß der Nebelstrom abgestoppt wurde. Aus dem Grunde wurde die Parallelbestimmung von E, die der elektrischen Niederschlagung folgte, nach der früheren Methode von H. Remy ausgeführt. Die hiermit erhaltenen Werte, die in Spalte 3_2 der Tab. 6 wiedergegeben sind, liegen fast immer etwas niedriger als die auf elektrischem Wege gefundenen (3_1). Das ist durch das Herausspülen dünner Nebelschwaden aus dem Sedimentationsgefäß zu erklären. Die in Spalte 5 eingetragenen Mittelwerte von E sind in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Erzeugungssäure in Fig. 10 dargestellt.

d) Absorption der Nebel durch eine wassergefüllte Drechselsche Waschflasche.

Wie schon angedeutet wurde, kann eine Änderung in der nebelerzeugenden Apparatur eine wesentliche Änderung der zur Untersuchung gelangenden Nebel hervorrufen. Aus dem Grunde darf man nicht unmittelbar Versuche vergleichen, die mit Nebeln aus verschiedenen Apparaturen gemacht wurden. Deshalb dürfen auch nicht die Versuche, die früher von H. Remy und C. Behre über die Abhängigkeit der Nebelabsorption von der Konzentration der Erzeugungssäure (3) ausgeführt wurden, ohne Einschränkung auf die bei meinen Messungen vorliegenden Verhältnisse übertragen werden.

Da nun diese Arbeit vor allem ein Beitrag zur Klärung der Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten geben soll, mußten die Absorptionsmessungen wiederholt werden. Es wurde hierbei vor allem darauf geachtet, daß die Nebel, die durch das Absorptionsgerät streichen, möglichst genau die bei der Nebelanalyse festgestellten Eigenschaften besitzen. Aus dem Grunde wurde das Absorptionsgerät, das aus einer 7 cm hoch mit Wasser gefüllten Drechselschen Waschflasche bestand, an die Stelle der Apparatur angeschlossen, an der auch die Nebel zur Analyse entnommen wurden. Die Bestimmung der Elektrolytkonzentration nach der Absorption wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie die Messungen des Abschnittes c. Sie erfolgte gleich im Anschluß an die dortigen Bestimmungen. Die Differenz der Schwefelsäuremengen vor der Absorption und nach der Absorption gibt ein Maß für die Absorbierbarkeit der betreffenden Nebel. Vergleichbare Werte erhält man aber erst dann, wenn man die absobierte Menge in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Elektrolytmenge ausdrückt, also:

$$\frac{E\,\text{nach Absorption} - E\,\text{vor Absorption}}{E\,\text{vor Absorption}} \cdot 100 = C\,\%.$$

Diese Berechnungsweise weicht von der bisher üblichen, von H. Remy bei Absorptionsmessungen angewandten Berechnung von C ab. In den früheren Arbeiten wurden nämlich nicht die Schwefelsäuremengen in mg zur Ermittlung von C herangezogen, sondern man schloß ohne weiteres von den im Leitfähigkeitsgefäß gemessenen Widerständen auf die prozentuale Absorption (2). Bei einem Vergleich von verdünnter Schwefelsäure mit mehr als $^1/_{1000}$ Grammäquivalent pro Liter ist dieses Verfahren nur dann anwendbar, wenn man Lösungen von nahezu gleicher Konzentration oder aber Lösungen mit Konzentrationen,

die sich mindestens um das hundertfache unterscheiden, gemessen hat. Andernfalls verursacht die bei der Berechnung von C aus den Widerständen nicht berücksichtigte Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit der Schwefelsäure mit der Verdünnung infolge der fortschreitenden Dissoziation Fehler, die weit oberhalb der sonst bei diesen Elektrolytgehaltsbestimmungen beobachteten Abweichungen liegen.

Die vorletzte Spalte der Tab. 6 gibt nun die Mittelwerte aus je zwei Bestimmungen der Elektrolytkonzentration nach der Absorption wieder. Die hieraus berechneten Absorptionswerte (Spalte 7) sind in ihrer Abhängigkeit von der SO_3-Konzentration der Erzeugungssäure in Fig. 11 eingezeichnet. Die Punkte ordnen sich gut in einen Kurvenzug ein, der ähnlich der früher von H. Remy gefundenen Kurve verläuft. Daß bei der T-Kurve im Gebiet von 43% SO_3 zwei Meßpunkte so weit außerhalb des Kurvenzuges liegen, hängt mit dem sehr steilen Abfall der Elektrolytkonzentrationskurve in diesem Gebiet zusammen. Hier kann nämlich beim kontinuierlichen Abblasen der Fall eintreten, daß die zur Absorptionsmessung verwendeten Nebel durch die Änderung der SO_3-Konzentration schon einen beträchtlich niedrigeren Schwefelsäuregehalt aufweisen, als die Nebel, an denen der ursprüngliche Elektrolytgehalt festgestellt wurde, auf die man also die prozentuale Absorption bezieht. Das muß natürlich eine zu große Menge absorbierte Schwefelsäure vortäuschen, infolgedessen auch ein scheinbares Ansteigen der Absorptionskurve. Im übrigen stimmen die nach den beiden Meßmethoden gewonnenen Einzelwerte der Elektrolytkonzentration nach der Absorption besser überein, als die Einzelwerte von E vor der Absorption.

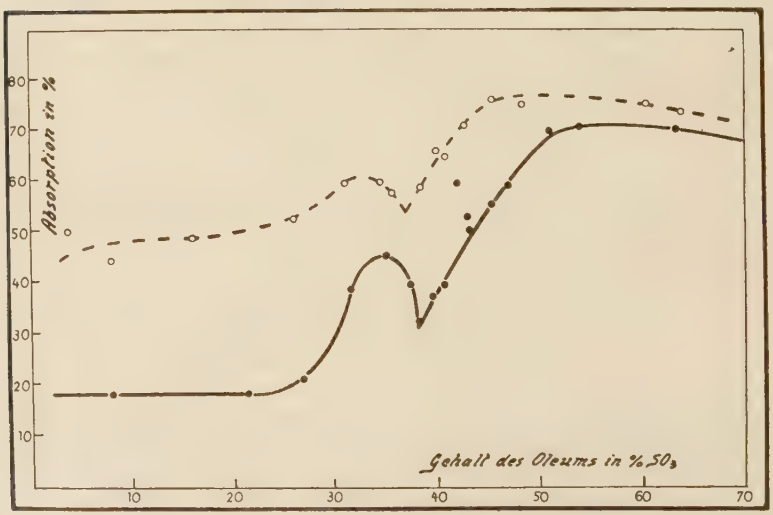

Fig. 11.

Abhängigkeit der Absorbierbarkeit der Nebel von der Oleumkonzentration.

e) Berechnung des Teilchenradius r.

Durch die Kurven der Fig. 8, 9 und 10, welche die Abhängigkeit von N, M und E von der SO_3-Konzentration der Erzeugungssäure darstellen, sind die notwendigen Werte zum Berechnen der Teilchenradien für jede SO_3-Konzentration gewonnen. Das Prinzip dieser Berechnung ist schon auf Seite 31 angegeben.

Da die wahrscheinlichsten Werte für N, M und E durch die ausgleichenden Kurvenzüge dargestellt werden, werden zur Berechnung von r nicht die Einzelresultate der Messungen, sondern die Kurvenwerte benutzt. Zu dem Zweck sind in Tab. 7 für genügend kleine SO_3-Konzentrationsintervalle die einzelnen interpolierten Werte zusammengefaßt. Für diejenigen Gebiete, in denen Diskontinuitäten der Kurvenzüge vorhanden waren, wurden die Werte im Abstand von 1—2% SO_3 entnommen. Für die Kurvenenden reichen Intervalle von 5% SO_3 aus.

In der Tab. 7 finden sich die zur Berechnung von r erforderlichen Werte.

Erklärung der Tabellen 7 T und 7 F.

1		— Konzentration des Oleums in % SO_3.
2	M	— Massenkonzentration in mg Nebel pro 1000 cm^3 Luft.
3	E	— Elektrolytkonzentration in mg H_2SO_4 pro 1000 cm^3 Nebel.
4	N	— Teilchenzahl, d. h. Teilchen pro cm^3 mal 10^{-8}.
5	C	— Absorbierbarkeit in %.
6	$m = \frac{M}{1000 \cdot N}$	— Mittleres Teilchengewicht in $g \cdot 10^{12}$.
7	$\frac{E}{M} \cdot 100$	— Tröpfchenkonzentration in % H_2SO_4.
8	d	— Dichte der Nebeltröpfchen.
9	r	— Mittlerer Teilchenradius in $cm \cdot 10^5$.
10	M — E	— Kondensierte Wassermenge in mg H_2O pro 1000 cm^3 Nebel.
11	$\frac{M}{E} = n$	— Anwachsen der Primärteilchen um das n-fache bei der Sättigung.
12	Δp	— Dampfdruckdifferenz zwischen Nebelteilchen und Absorptionsflüssigkeit in mm Hg.

Tabelle 7 T

Konz. d. Oleums % SO_3	M mg/ 1000 cm^3	E mg/ 1000 cm^3	N $\cdot 10^{-8}$	C %	$m = \frac{M}{1000 \cdot N \cdot 10^{12}}$ g	$\frac{E}{M} \cdot 100$ % H_2SO_4	d	r $cm \cdot 10^5$	M—E mg/ 1000 cm^3	$\frac{M}{E} = n$	Δp mm Hg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
65,0	295	91,1	1,05	69,5	2,81	30,9	1,225	8,20	204	3,24	5,0
60,0	297	87,5	1,07	70,5	2,78	29,7	1,215	8,18	209	3,40	4,7
55,0	305	79,5	1,24	70,7	2,46	26,1	1,186	7,95	225	3,84	3,7
52,5	333	74,5	1,50	70,0	2,22	22,4	1,164	7,71	258	4,47	2,9
50,0	335	66,2	1,85	67,0	1,81	19,8	1,140	7,25	269	5,06	2,4
48,0	322	59,5	2,37	62,5	1,36	18,8	1,130	6,60	262	5,42	2,2
46,0	295	50,0	3,80	57,0	0,776	16,9	1,117	5,51	245	5,90	2,0
45,0	280	45,0	7,00	54,0	0,400	16,1	1,110	4,41	235	6,22	1,9
44,0	263	40,5	5,50	51,5	0,478	15,7	1,105	4,70	222	6,50	1,8
43,0	245	35,5	4,80	48,0	0,510	14,5	1,098	4,81	209	6,90	1,7
42,0	225	31,4	4,45	45,0	0,505	14,0	1,094	4,80	194	7,16	1,6
41,0	206	27,2	4,27	42,0	0,483	13,7	1,092	4,73	179	7,58	1,6
40,0	188	23,8	4,09	38,0	0,460	12,7	1,085	4,67	164	7,90	1,4
39,0	172	20,6	3,80	33,5	0,453	12,0	1,080	4,65	151	8,35	1,3
38,0	157	17,6	3,59	31,0	0,437	11,2	1.074	4,56	140	8,93	1,2
37,0	143	15,2	3,50	41,0	0,409	10,6	1,070	4,50	128	9,43	1,1
35,0	119	12,0	3,33	45,0	0,358	10,1	1,066	4,32	107	9,99	1,1
32,5	93	8,7	3,20	42,5	0,291	9,36	1,062	4,03	84	10,7	1,0
30,0	72	6,4	3,03	29,5	0,238	8,90	1,058	3,78	66	11,2	0,9
27,5	57	4,7	3,00	23,0	0,190	8,25	1,053	3,51	52	12,1	0,8
25,0	46	3,5	2,95	20,0	0,156	7,61	1,049	3,28	42	13,1	0,8
20,0	32	1,7	2,82	18,5	0,113	5,31	1,032	2,97	30	14,8	0,5
15,0	22	0,7	2,55	18,5	0,087	3,18	1,020	2,74	21	31,4	0,3
10,0	17	0,3	1,90	18,5	0,089	1,76	1,012	2,76	17	56,7	0,2
7,5	16	0,2	1,40	18,5	0,114	1,25	1,009	3,00	16	80,0	0,1

Tabelle 7 F

Konz. d. Oleums % SO_3	M mg/ 1000 cm^3	E mg/ 1000 cm^3	N $. 10^{-8}$	C %	$m = \frac{M}{1000 . N}$ g $. 10^{12}$	$\frac{E}{M} . 100$ % H_2SO_4	d	r cm $. 10^5$	M—E mg/ 1000 cm^3	$\frac{M}{E} = n$	Δp mm Hg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
65.0	278	102,5	1.00	73.0	2,78	36,9	1.276	8.05	175	2,70	7.0
60,0	281	98,0	1,00	75,0	2,81	34,9	1,259	8,23	183	2,87	6,2
55,0	287	93,5	1,05	76,5	2,50	32,6	1,240	7,95	193	3,07	5,5
52,5	291	91,1	1,30	76,5	2,24	31,2	1,228	7,59	200	3,19	5,1
50,0	299	85,5	1,50	76,5	1,99	28,6	1,206	7,34	215	3,50	4,3
48,0	310	82,0	1,70	76,3	1,82	26,4	1,190	7,15	228	3,78	3,8
46,0	314	77,3	2,00	75,3	1,57	24,6	1,175	6,85	237	4,06	3,4
45,0	314	74,0	2,17	75,0	1,45	23,6	1,167	6,68	240	4,24	3,0
44,0	311	70,4	2,40	73,3	1,30	22,6	1,160	6,45	241	4,43	2,9
42,0	297	63,0	3,15	69,3	0,94	21,2	1,159	5,80	234	4,71	2,7
40,0	275	54,3	2,32	64,0	1,18	19,8	1,140	6,27	221	5,05	2,5
38,0	252	46,0	2,05	57,0	1,23	18,3	1,128	6,39	206	5,46	2,2
36,0	232	39,7	1,90	56,5	1,22	17,1	1,119	6,39	192	5,85	2,0
34,0	218	35,7	1,84	60,0	1,18	16,4	1,111	6,35	182	6,10	1,9
32,0	207	32,8	1,80	60,5	1,15	15,8	1,108	6,30	174	6,23	1,9
30,0	198	30,1	1,75	58,0	1,13	15,2	1,103	6,29	168	6,58	1,8
27,5	189	27,2	1,75	54,5	1,08	14,4	1,097	6,18	162	6,94	1,7
25.0	177	25.0	1,73	52.0	1,02	14.1	1.094	6,08	152	7.10	1.6
20,0	165	20,8	1,67	49,5	0,99	12,6	1,083	6,02	145	7,93	1,4
15.0	147	17.3	1.50	48.8	0.99	11.8	1,077	6,02	130	8,46	1,3
10,0	120	13,7	1,20	48,5	1,00	11,4	1,075	6,06	106	8,76	1,2
7,5	100	11,5	0,90	48,2	1,11	11,5	1,076	6,28	88	8,69	1,2

Die Werte für m und d ermöglichen die Berechnung von r nach der aufgelösten Formel der Seite 31:

$$r = 0{,}621 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt[3]{\frac{m'}{d}} \quad \text{für } m' = m \cdot 10^{12}.$$

Trägt man die so erhaltenen Teilchenradien in ihrer Abhängigkeit von der SO_3-Konzentration in ein Achsenkreuz ein, so erhält man die Fig. 12.

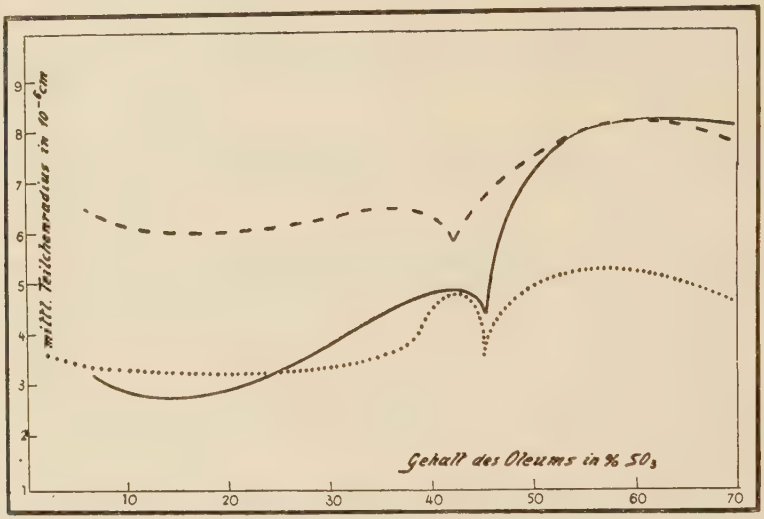

Fig. 12.

Abhängigkeit der mittleren Teilchenradien von der Oleumkonzentration.

Der mittlere prozentische Fehler der Teilchenradienbestimmung richtet sich nach dem Fehler der am schlechtesten bestimmten, in die Rechnung eingehenden Größe. Das ist die Teilchenzahl. Da r proportional $\sqrt[3]{1/N}$ ist und der bei der Bestimmung von N gemachte Fehler 10—15% beträgt (Teilchenverlust einberechnet), ist der bei der Berechnung gemachte Fehler nicht größer als 3,3—5,0%.

Die weiterhin in der Tab. 7 eingetragenen Werte werden in der anschließenden Diskussion der Meßergebnisse besprochen werden.

E. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE.

Die aufgenommenen Kurven zeigen deutlich eine Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der Nebel von der SO_3-Konzentration der zum Abblasen verwendeten Säure.

Daß aber auch die scheinbar geringfügige Abänderung der Erzeugungsbedingung, durch Abblasen mit feuchter anstatt mit trockener Luft, sehr verschiedenartige Nebel liefert, zeigt ein Vergleich der F- und T-Kurven einer Untersuchungsreihe. Bei einem allgemeinen Vergleich fällt auf, daß sie in ihren Einzelwerten weitgehend verschieden sind, daß aber der Kurvenverlauf

sehr ähnlich ist. Daraus ist zu schließen, daß das Auftreten von Unstetigkeiten in irgendeinem Gebiet weniger auf die Art des Abblasens als auf den Einfluß der Erzeugungssäure zurückzuführen ist. Ganz allgemein läßt sich auch aussagen, daß die bei allen F-Kurven auftretenden Änderungen der Nebeleigenschaften mit der Konzentration nicht so scharf ausgeprägt sind als diejenigen der T-Kurven: Die F-Kurven zeigen einen „verwascheneren" Charakter.

Im folgenden soll nun auf die einzelnen Eigenschaftskurven näher eingegangen werden; vor allem soll versucht werden, für die Eigenarten des Kurvenverlaufes eine Erklärung zu finden. Diese kann nur dann erfolgen, wenn sämtliche aufgenommenen Kurven zur Deutung herangezogen werden.

a) Elektrolytkonzentrationskurve (Fig. 10).

Als Hauptursache der Veränderlichkeit der physikalischen Eigenschaften der Nebel kann man wohl die durch die Konzentrationsänderung der Erzeugungssäure bedingte Änderung des SO_3-Dampfdruckes annehmen. Diejenige Eigenschaft, die am unmittelbarsten durch den Oleumdampfdruck beeinflußt werden kann, ist die Elektrolytkonzentration. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration der Nebel vom SO_3-Gehalt der Erzeugungssäure wiedergibt, bildet ein angenähertes Maß für die nach dieser Darstellungsmethode in den aerokolloiden Zustand übergeführten SO_3-Mengen. Sie ist die eigentliche Primärkurve für sämtliche anderen Eigenschaften der Nebel.

Leider kann der genaue Zusammenhang mit der Dampfdruckkurve des Oleums nicht untersucht werden; denn die bisher vorliegenden Dampfdruckmessungen an rauchender Schwefelsäure (37) geben nur einen ziemlich rohen Kurvenverlauf bei höheren Temperaturen wieder. Diese Dampfspannungskurven zeigen aber alle einen stetigen, konkav gegen die Ordinatenachse gekrümmten Verlauf. Einen ähnlichen Kurvencharakter zeigen auch die von mir aufgenommenen Elektrolytkonzentrationskurven. Sie liefern den einfachsten Kurventyp von allen bisher untersuchten Eigenschaften, ohne irgendeinen extremen Wert.

Im Prinzip stellt die Aufnahme der Elektrolytkonzentrationskurve eine Dampfdruckmessung nach der Strömungsmethode dar. Es ist aber nicht möglich, von den hier erhaltenen T-Werten quantitative Rückschlüsse auf den SO_3-Dampfdruck des Oleums zu machen; denn durch das Passieren der Sättigungswaschflasche mit Wasser wird eine für verschiedene Konzentrationen veränderliche Menge Nebel absorbiert.

An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Absorption der primären Nebel im Sättigungsgerät ziemlich groß ist. Eine Bestimmung der Schwefelsäuremenge in der Sättigungswaschflasche nach einem 20 l Nebel erfordernden Versuch ergab 3,2 g H_2SO_4 in 100 cm^3 H_2O. Das entsprach dem doppelten Betrag der endgültig gemessenen Schwefelsäuremenge des Nebels. Eine derartige Schwefelsäurekonzentration im Sättigungsgerät kann schon durch die Dampfdruckerniedrigung einen beträchtlichen Einfluß auf die Wasserbeladung der Nebel ausüben.

Vergleicht man die T- und F-Kurve der Fig. 10, so fällt vor allem der wesentlich höhere Schwefelsäuregehalt der feucht abgeblasenen Nebel auf. Während sich beide Kurven bei hohen SO_3-Konzentrationen etwa nur um 10% unterscheiden, liegt die F-Kurve bei 15% SO_3 etwa um das 26fache höher als die T-Kurve. Obwohl die beiden Kurven nahezu parallel laufen, nimmt der Unterschied zwischen dem Elektrolytgehalt der feucht und trocken abgeblasenen

Nebel mit fallendem SO_3-Gehalt sehr stark zu. Im Abschnitt c (Teilchenzahlkurven) wird gezeigt, daß die höheren Werte der F-Kurve durch die größere Übersättigung des SO_3-Dampfes in feuchter Luft zu erklären sind. Ob aber der Wasserdampfgehalt des Trägergases zu einer derartigen Verstärkung des Übersättigungsgrades bei niedrigen SO_3-Konzentrationen führen kann, ist zweifelhaft. Vielleicht ist der Grund für den niedrigen Schwefelsäuregehalt der T-Nebel in der Kleinheit der Primärteilchen zu suchen. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die primären Nebel niedriger Konzentration zum Teil von der Größenordnung $r = 10^{-6}$ cm sein müssen. Derartige Schwebstoffe zeigen aber schon infolge ihrer großen Brownschen Beweglichkeit ein gasähnliches Verhalten. Sie werden deshalb von einer Waschflasche und vor allem durch Diffusion an die Leitungswände in einem weit größeren Maße zurückgehalten, als Teilchen mit größeren Radien*. Daraus erklärt sich der größere Substanzverlust der T-Nebel gegenüber den F-Nebeln.

Im übrigen läßt sich aus den Kurven der Fig. 10 die Folgerung ziehen, daß bei der Darstellung von Nebeln nach der Methode Remy nicht nur auf die Konstanz der SO_3-Konzentration des Oleums, sondern auch auf den Wasserdampfgehalt des zum Abblasen verwendeten Luftstromes geachtet werden muß.

b) Massenkonzentration (Fig. 9). Wasserbeladung von hygroskopischen Kernen.

Die Massenkonzentration der Schwefelsäurenebel steht in einem direkten Zusammenhang mit dem Elektrolytgehalt der Systeme. Die verhältnismäßig hohe Menge Schwefelsäure, die auf die hier beschriebene Methode in 1000 cm³ Luft aerokolloid verteilt wurde, ergibt sich einmal aus der beträchtlichen Größe der Primärteilchen, vor allem aber aus der nachherigen Beladung der hygroskopischen „Kerne" mit Wasser. Diese „Sättigung" kann für Nebel, die aus niedrigprozentigem Oleum abgeblasen wurden, zu einer 80fachen Teilchenmassenvergrößerung führen. Zur Erklärung der Fig. 9 ist es deshalb von Nutzen, näher auf den Mechanismus der Wasserbeladung von Nebelkernen beim Durchleiten eines Nebelstromes durch eine Waschflasche mit Wasser einzugehen.

Um welchen Betrag die Teilchenmassen bei der Sättigung mit Wasser zunehmen, geht aus der Spalte 11 der Tab. 7 hervor. Diese Werte geben an, wieviel mal so schwer ein Einzelteilchen durch Kondensation des Wasserdampfes auf seiner Oberfläche beim Durchperlen eines Nebelstromes durch eine 7 cm hohe Wasserschicht werden kann. Bei der Berechnung dieses Wertes aus $\frac{M}{E}$ macht man die Annahme, daß sämtliche Primärteilchen aus 100%iger Schwefelsäure bestehen, da E nicht die wirkliche Zusammensetzung der Primärteilchen angibt, sondern die in 1000 cm³ festgestellte reine Schwefelsäure.

Daß bei diesem Kondensationsvorgang die T-Nebel eine stärkere Wasserbeladung erfahren, ist erklärlich, da die primären Tröpfchen dieser Nebel infolge der höheren Schwefelsäurekonzentration im Einzelteilchen bedeutend rascher das Wasser kondensieren, als die bereits aus verdünnter Schwefelsäure bestehenden feucht abgeblasenen Nebel.

Nebenbei sei bemerkt, daß man kaum die Annahme machen kann, daß die trocken abgeblasenen Nebel aus reinen SO_3-Teilchen bestehen. Es wird sicher

selbst nach dem Trocknen des Luftstromes mit konzentrierter Schwefelsäure noch so viel Feuchtigkeit vorhanden sein, daß ein Teil des verdampften SO_3 mit ihr zu H_2SO_4 reagiert, so daß die Primärteilchen zumindest aus Oleum bestehen. Andrejew und Kibirkschtis (38) weisen sogar nach, daß ohne Wasserdampfspuren eine Nebelbildung in einer SO_3-Atmosphäre nicht eintritt. Dagegen können die primären, feucht abgeblasenen Nebel schon als aus reiner konzentrierter Schwefelsäure bestehend angesehen werden.

Die Geschwindigkeit des Anwachsens von Nebelteilchen in wasserdampfhaltiger Luft wird vor allem von dem Dampfdruckunterschied zwischen der Tröpfchenoberfläche und dem Sättigungswasser abhängen. Daraus folgt, daß die Kondensationswirkung bei denjenigen Nebeln am größten sein muß, die aus hochprozentigem Oleum hergestellt werden. Daß die Wasseraufnahme eines Nebelsystemes aber nicht nur von seiner Elektrolytkonzentration abhängt, geht aus folgender Betrachtung hervor:

In Spalte 10 der Tab. 7 sind die absoluten Wassermengen in mg eingetragen, die sich auf den betreffenden Kernen, die aus E mg 100%iger Schwefelsäure bestehend angenommen werden, beim einmaligen Durchleiten durch eine Waschflasche in 1000 cm^3 Nebel kondensieren. Die Werte sind durch Bildung der Differenz M—E gewonnen. Trägt man diese Größe in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration des Nebels in ein Achsenkreuz ein, so sollte man eigentlich eine Kurve erwarten, die eine der Elektrolytkonzentration proportionale Aufnahme von Wasser zeigt. Aus meinen Messungen ergibt sich aber die Fig. 13. Die eingefügten Kreise entsprechen einem Konzentrationsintervall der Erzeugungssäure von 5 zu 5%; d. h. also, der erste Leerkreis der Kurve ist bei einem Elektrolytgehalt desjenigen Nebels eingetragen, der aus Oleum mit 5% SO_3 erzeugt worden ist usw.

Die Kurven für T- und F-Nebel zeigen wieder einen ähnlichen Verlauf. Unerwarteterweise durchlaufen aber beide ein Maximum. Das heißt, daß zwar zuerst mit der Schwefelsäuremenge des Kernes auch die aufgenommene Wassermenge ansteigt, daß aber beim Überschreiten einer bestimmten Elektrolytkonzentration der Nebel die Wasseraufnahme wieder abnimmt. Bei beiden Kurven liegt dieser extreme Wert bei einer Elektrolytkonzentration von 72 bis 73 mg H_2SO_4.

Das Auftreten einer maximal kondensierten Wassermenge, wie es durch das Maximum der Fig. 13 ausgeprägt wird, könnte man dahin deuten, daß nach dem Überschreiten dieses extremen Wertes die Verdampfungsgeschwindigkeit des Sättigungswassers nicht mehr groß genug ist, um den kondensierten Anteil zu ergänzen. Daß diese Erklärungsmöglichkeit für die Fig. 13 bezüglich des Kurvenverlaufes nicht herangezogen werden kann, ergibt sich aus ihrem weiteren Verlauf. Wäre sie nämlich zutreffend, so müßte die Fortsetzung der Kurve nach dem Erreichen des maximalen Wertes waagerecht verlaufen. Da dies nicht der Fall ist, muß die Abnahme der Kondensationswirkung der Nebelsysteme in einer anderen Richtung gesucht werden.

Aus obiger Überlegung geht deutlich hervor, daß für die Wasseraufnahme der Nebel beim Durchleiten durch eine Waschflasche mit Wasser nicht allein die analytische Zusammensetzung der Nebelteilchen verantwortlich gemacht werden kann. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt, daß ein weiterer Faktor für den Dampfdruck der Nebelteilchen, der für die Wasseraufnahme maßgebend ist, durch den Krümmungsradius der Teilchen gegeben ist. Nach Lord Kelvin ist der Dampfdruck über einer konvex gekrümmten Ober-

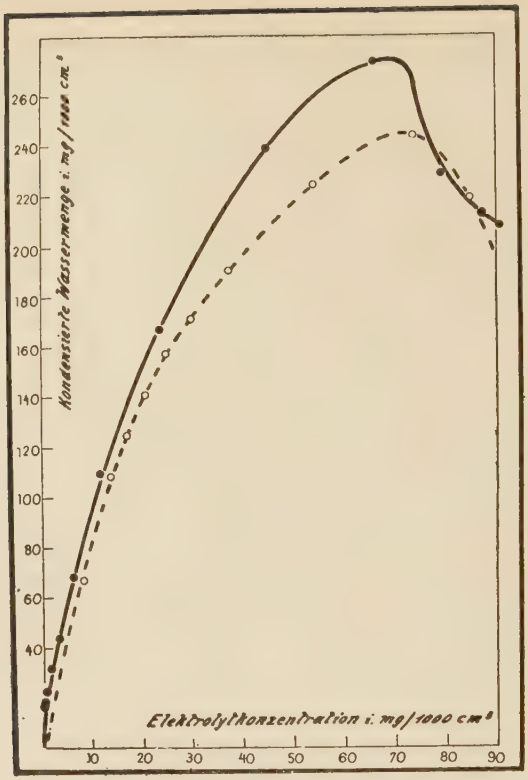

Fig. 13.

Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Oleumkonzentration,

fläche um so größer, je kleiner der Krümmungsradius ist. Nach einem Ansatz von T o w n s e n d (39) müssen dann gewisse „Gleichgewichtströpfchen" bestehen, bei denen der Sättigungsdruck über den Nebeln im Gleichgewicht steht mit dem Dampfdruck des reinen Wassers. Dies ist nur dann der Fall, wenn die Dampfdruckerhöhung durch den Krümmungsradius gleich der Dampfdruckerniedrigung durch den gelösten Stoff ist. R o t h m u n d (40) findet zwar für einen Jodwasserstoffnebel Übereinstimmung der gemessenen Teilchenradien mit den aus der Townsendschen Beziehung errechneten. Dagegen zeigen die von H. F i n n e r n (26) an Salmiaknebeln ausgeführten Messungen keine Übereinstimmung mit der Theorie. Ebenfalls wird durch keines der von mir untersuchten Nebelsysteme diese Beziehung erfüllt. Daraus ist zu schließen, daß eine Anwendung der Townsendschen Gleichung in der jetzt üblichen Form auf dichte Nebelsysteme unmöglich ist. Das folgt auch eindeutig aus der Berücksichtigung des Agglomerationsvorganges. Würde sich tatsächlich im Moment des Durchperlens der Nebel durch das Sättigungswasser ein derartiges Gleichgewicht einstellen, so wären diese Gleichgewichtströpfchen im nächsten Augenblick schon durch die für alle konzentrierten Nebel unvermeidliche Agglomeration wieder zerstört. Man könnte also nur eine Erfüllung dieser Gleichung erwarten, wenn das System nicht koaguliert. Das ist aber dann der Fall, wenn

die im ersten Teil dieser Arbeit festgestellte konstante Endgröße erreicht ist. Da diese Nebel aber von grundverschiedenen Tröpfchenkonzentrationen ausgehen, diese Konzentrationen aber während der Agglomeration nicht verändert werden, bestehen die gealterten Nebel von gleicher Größe aus Tröpfchen mit verschiedener Schwefelsäurekonzentration. Das schaltet die Anwendungsmöglichkeit der Townsendschen Beziehung aus.

Aus den neueren Berechnungen von Dooley und Goodeve [34] folgt, daß das Bestehen von Gleichgewichtströpfchen in wasserdampfgesättigter Atmosphäre aus rein thermodynamischen Gründen unmöglich ist. Nach ihrem Ansatz muß ein Schwefelsäuretröpfchen, dessen Radius über $r = 10^{-6}$ cm liegt, im gesättigten Wasserdampf theoretisch bis zur unendlichen Größe anwachsen. Daraus würde die Folgerung zu ziehen sein, daß sich die nach der Methode Remy erzeugten Nebel mit Wasserdampf nicht dadurch „sättigen" d. h. stabilisieren lassen, daß man sie durch Waschflaschen mit Wasser schickt. Würde man also die Nebel nach dem Verlassen des Sättigungsgefäßes noch durch eine zweite wassergefüllte Waschflasche perlen lassen, so müßten die Nebel aller Tröpfchenkonzentrationen neben der natürlichen Koagulation auch noch durch Wasserkondensation anwachsen. Daß hierbei tatsächlich eine starke Wasseraufnahme eintritt, geht aus Versuchen hervor, die im Anschluß an die Absorptionsmessungen gemacht wurden.

Würde man einen gegenüber Wasserdampf stabilen Nebel voraussetzen, so müßte die Teilchenzusammensetzung bei den Absorptionsmessungen nach dem Verlassen der Waschflasche dieselbe sein, wie beim Eintritt. Die Massenkonzentration müßte also nach der Absorption im gleichen Maße verringert sein, wie die Elektrolytkonzentration. Die in dieser Hinsicht ausgeführten Messungen an Nebeln, die auf verschiedene Weise erzeugt wurden, ergaben aber folgendes Bild:

Tab. 8.

Versuch Nr.	1	2	3	4
SO_3-Konz. d. Oleums in % SO_3	63,5 (T)	64,0 (F)	42,1 (T)	26,8 (T)
E vor d. Absorption in mg H_2SO_4	89,8	95,1	32,3	5,43
M vor d. Absorption in mg Nebel	297,3	284,3	219,2	62,85
E nach d. Absorption in mg H_2SO_4	27,0	21,6	13,3	4,29
M nach d. Absorption in mg Nebel	157,8	135,0	167,8	62,70
C berechnet aus E in %	69,9	73,5	59,4	21,1
M nach Absorption berechnet aus C in mg Nebel	89,3	75,0	89,0	49,6
Während d. Absorpt. aufgen. H_2O in mg	68,5	60,0	78,7	13,1
Vergrößerung d. Teilchenmasse während d. Absorpt. in %	76,7	80,0	88,6	26,4

Die Erzeugungsbedingungen für die Versuche der Tab. 8 sind nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

Versuch 1: Für Nebelteilchen, die aus hochprozentigem Oleum trocken abgeblasen wurden:
Tröpfenchenkonzentration = 30% H_2SO_4.

Versuch 2: Nebel aus annähernd gleicher Säure wie bei Versuch 1, aber feucht abgeblasen;
Tröpfchenkonzentration = 34,4% H_2SO_4.

Versuch 3: Erzeugt aus einer Säure mittlerer Konzentration mit trockener Luft. Hohe Teilchenzahl!
Tröpfchenkonzentration = 17,3% H_2SO_4.

Versuch 4: Erzeugungssäure mit niedriger SO_3-Konzentration;
Tröpfchenkonzentration = 8,65% H_2SO_4.

Die Bedeutung der waagerechten Reihen geht aus der Tabelle hervor. Die letzte Reihe gibt an, um welche Masse der Nebel prozentual beim Durchleiten durch eine zweite Waschflasche vergrößert worden ist. Daß diese Werte für große Tröpfchenkonzentrationen höher liegen, als für kleine, war anzunehmen. Erstaunlich ist aber die verhältnismäßig hohe Kondensationswirkung der Nebel des Versuches 3. Diese kann nur darin ihre Ursache haben, daß sich infolge der höheren Teilchenzahl dieser Nebel mehr Wasser zu kondensieren vermag, als dem Elektrolytgehalt nach zu erwarten wäre.

Aus diesen Versuchen kann man erstens den Schluß ziehen, daß eine vollständige Sättigung von hygroskopischen Nebeltröpfchen bis zu einer konstanten Endgröße nicht möglich ist. Die Nebel werden in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre immer instabil bleiben. Zweitens aber geht aus den Versuchen hervor, daß nicht nur die beiden Antagonisten Elektrolytgehalt und Krümmungsradius, die im wesentlichen den Tröpfchendampfdruck bestimmen, für die von den Nebeln aufgenommenen Wassermengen maßgebend sind, sondern auch die Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Teilchen.

Da nun bei Nebeln mit hoher Elektrolytkonzentration die Teilchenzahlen relativ gering sind, muß auch die Wasserdampfkondensation geringer sein als in Gebieten mit hoher Teilchenzahl. Tatsächlich beweist die Fig. 13 diese Behauptung. Es findet eine maximale Wasseraufnahme bei solchen Nebeln statt, bei denen der gemeinsame Einfluß der Kondensationswirkung durch Teilchenzahl und Dampfdruckdifferenz zwischen Tröpfchen und Sättigungswasser am größten sein muß. Deshalb entspricht die Elektrolytkonzentration des Kondensationsmaximums in Fig. 13 auch nicht den Elektrolytgehalten derjenigen Nebel, für die experimentell die maximale Teilchenzahl festgestellt wurde. Andererseits liegt das Maximum auch nicht bei den Teilchen, die infolge ihrer hohen Schwefelsäurekonzentration die stärkste Dampfdruckdifferenz gegenüber dem Sättigungswasser zeigen. Vielmehr liegt der extreme Wert der Fig. 13 zwischen den Extremwerten dieser beiden Faktoren. Das kann nur durch Überlagerung beider Einflüsse hervorgerufen worden sein, und zwar muß der Elektrolytgehalt der Nebel für die kondensierende Wirkung die größere Bedeutung haben.

Für hochkonzentrierte Nebeltröpfchen kann noch ein weiterer Faktor für die Wasseraufnahme des Nebelsystems maßgebend werden. Das ist die Kondensationswärme bzw. die sehr beträchtliche Verdünnungswärme, die bei der Wasserdampfkondensation auf den Oleumtröpfchen frei wird. Wird diese nicht

rasch genug abgeführt, so wird die Dampfdruckdifferenz und dadurch auch die Kondensationsgeschwindigkeit verkleinert. Es ist anzunehmen, daß auch dieser Effekt nicht ohne Einfluß auf die Kurvenform der Fig. 13 war.

Nach diesen Erörterungen über die Wasserbeladung der Nebel lassen sich nun auch die Massenkonzentrationskurven (Fig. 9) erklären. Die hier auftretenden Maxima entsprechen natürlich den extremen Werten der Fig. 13, da die Kurven dieser Figur aus Fig. 9 abgeleitet sind.

Die beiden Kurven der Fig. 9 und 13 zeigen deutlich, daß die Massenkonzentration der Nebel nach der Sättigung mit Wasser nicht eine einfache Funktion der Elektrolytkonzentration darstellt. Aus dem Grunde kann man bei Schwefelsäurenebeln nicht ohne weiteres von ihrem Elektrolytgehalt, oder von der SO_3-Konzentration der Erzeugungssäure auf die Größe der Einzelteilchen schließen, wenn nicht genau die Erzeugungsbedingungen berücksichtigt werden.

Durch diese Ausführungen tritt auch hervor, warum sich die Verwendung von Schwefelsäurenebeln für manche Untersuchungszwecke verbietet. Der Grund liegt in der großen Empfindlichkeit dieser Systeme gegenüber Wasserdampf. Daß dieser bisher wenig beachtete Faktor von erheblicher Bedeutung ist, wird im Abschnitt „Absorption" (Abschn. e) gezeigt werden.

Dieser Nachteil der Schwefelsäurenebel ließe sich vielleicht dadurch beheben, daß man die Nebel nicht mit wasserdampfgesättigter Luft zusammenbringt, sondern mit einem Dispersionsmittel, das eine niedrigere Feuchtigkeit aufweist. Das wäre dadurch zu erreichen, daß man Sättigungs- und Absorptionsgeräte nicht mit reinem Wasser, sondern mit verdünnter Schwefelsäure von bestimmter Wasserdampfspannung füllt. In diesem Fall können sich nämlich Gleichgewichtströpfchen ausbilden, die nicht wie in einer gesättigten Wasserdampfatmosphäre bis zur unendlichen Größe anwachsen können, sondern einen maximalen Radius erreichen (siehe hierzu die Arbeit von Dooley und Goodeve [34]). Dadurch wäre eine Teilchenvergrößerung durch Kondensation während des Absorptionsvorganges ausgeschaltet und nur ein Anwachsen der Teilchengröße durch Agglomeration möglich.

c) Teilchenzahl (Fig. 8).

Die Fig. 8 läßt vermuten, daß die Abhängigkeit der Teilchenzahl der Nebel nach einer Minute (gerechnet von der Entstehung) von der Konzentration der Erzeugungssäure für die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Oleumkonzentration von ausschlaggebender Bedeutung ist. Es müssen sich nämlich die hier auftretenden scharfen Maxima im Kurvenverlauf der von der Teilchenzahl abgeleiteten Werte ausprägen.

Die beiden Kurven der Teilchenzahl und der Elektrolytkonzentration stehen auch noch in einem direkten Zusammenhang miteinander. Um dies zu zeigen, muß kurz auf den Bildungsmechanismus der Nebel eingegangen werden. Wegen der Überlagerung vieler Einzelvorgänge (Keimbildung, Keimwachstum, Koagulation) ist dieser Vorgang bei Aerosolen schwer unmittelbar zu verfolgen. Man ist deshalb auf Analogieschlüsse aus der Keimbildung in anderen Systemen angewiesen. Die hier diskutierten Erscheinungen dürften zur Klärung des wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nur wenig untersuchten Aerosolbildungsvorganges beitragen.

Ein quantitativer Vergleich der F- und T-Kurven der Fig. 8 zeigt, daß die Teilchenzahlen für trocken abgeblasene Nebel höher liegen als für feucht abgeblasene Nebel. Untersuchungen von Whytlaw-Gray zeigen nun, daß an-

nähernd gleiche Primärteilchenzahlen bei der Bildung von Nebeln mit verschiedener Massenkonzentration auftreten. Danach kann dieser festgestellte Unterschied in den Teilchenzahlen nur darauf zurückgeführt werden, daß die F-Nebel wegen ihrer hohen Massenkonzentration rascher agglomerieren* als die T-Nebel, daß also die Teilchenzahl der F-Nebel sich rascher vermindert als die der T-Nebel. Als Bestätigung für die Richtigkeit dieser Annahme mögen die Kurvenäste der F- und T-Nebel in der Fig. 8 oberhalb 52% SO_3 dienen. In diesem Gebiet sind nämlich die M-Werte beider Nebelerzeugungsarten nahezu gleich — die Teilchenzahlen nach einer Minute Lebensdauer der Nebel ebenfalls.

Die durch eine hohe Massenkonzentration bedingte niedrige Teilchenzahl erklärt auch den Unterschied in der Teilchenzahlkurve zwischen Nebeln aus hoch- und niedrigprozentigem Oleum.

Nicht zu deuten ist auf diese Weise das Teilchenzahlmaximum bei mittleren SO_3-Konzentrationen, da in diesen Gebieten weder eine abnorme Elektrolytkonzentration noch eine abnorme Massenkonzentration auftritt. Aus dem Grunde kann man auch nicht den Dampfdruck des Oleums zur Erklärung dieser Erscheinung heranziehen. Es könnte nämlich vor allem die Lage des Maximums für T-Nebel bei einem SO_3-Gehalt von 45% dazu verleiten, die Zusammensetzung der Erzeugungssäure für diesen extremen Wert verantwortlich zu machen, da sie gerade der analytischen Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure (mit 44,95% freiem SO_3) entspricht.

Gegen eine derartige Verknüpfung der Extremwerte der Teilchenzahlkurven mit der Bildungsmöglichkeit der Pyroschwefelsäure spricht auch schon die Verschiebung des Teilchenzahlmaximums für feucht abgeblasene Nebel um 3% SO_3 nach niedrigeren Konzentrationen. Eine derartige Verschiebung aller extremen Werte ist für sämtliche F-Kurven festzustellen. Sie hängt sicher mit den abgeänderten Erzeugungsbedingungen zusammen. Würde das Vorhandensein der Pyroschwefelsäure das Maximum der N-Kurven bedingen, so müßte dieses auch beim Abblasen mit feuchter Luft bei einer Konzentration von 45% SO_3 liegen.

Nach den Ausführungen A b e g g s (42) ist es fraglich, ob die Lage eines hervortretenden extremen Wertes in irgendeiner Eigenschaft des Oleums als Beweis für das Bestehen eines Hydrates angesehen werden kann. Es kommt nämlich häufig vor, daß Maxima und Minima an Stellen liegen, die erstens temperaturabhängig sind und zweitens in ihrer Zusammensetzung oft gar keinem Hydrat entsprechen. In weit höherem Maße wird dieses für die nur mittelbar mit der rauchenden Schwefelsäure zusammenhängenden physikalischen Eigenschaften der aus ihr erzeugten Nebel gelten. Für die Zusammensetzung des Oleums, bei dem das Maximum in der Massenkonzentrationskurve und das Minimum in der Absorptionskurve auftritt, läßt sich tatsächlich kein Schwefelsäurehydrat berechnen. Vor allem spricht aber auch hier gegen die Möglichkeit des Nachweises für Hydrate aus den physikalischen Eigenschaften der Nebel diejenige Tatsache, daß sich diese ausgezeichneten Punkte bei abgeänderter Erzeugungsbedingung verschieben. Das Zusammenfallen des Teilchenzahlmaximums mit dem Hydrat 2 $SO_3 + H_2O$, bzw. des auf Seite 24 besprochenen extremen Wertes mit dem Hydrat 3 $SO_3 + H_2O$ (Fig. 4) ist also wahrscheinlich nur ein zufälliges.

---

* Siehe Seite 27.

Wie weit diese verschiedenen Teilchenzahlen, die trotz gleicher Erzeugungsart auftreten, mit den bisherigen Anschauungen über die Nebelbildung verträglich sind, mag aus einer Anwendung der Theorie der Keimbildung auf die Darstellung der Schwefelsäurenebel nach der Methode Remy hervorgehen.

Die hier benutzte Darstellungsart entspricht der allgemeinen Nebelerzeugung durch chemische Kondensation. Das kernfreie Trägergas perlt in Blasen durch das Oleum. Hier belädt sich die Luftblase je nach Dampfdruck der Säure mit gasförmigem SO_3. Die Spuren Wasserdampf des Luftstromes, die auch nach dem Trocknen mit Schwefelsäure vorhanden sind, reagieren mit dem SO_3 zu dem dampfdruckfreien H_2SO_4, das sich in feinsten Tröpfchen ausscheidet. Diese primären „Keime" wirken jetzt als Kondensationskerne, auf denen sich weiteres SO_3 kondensieren kann (34).

Wäre diese Reaktion der einzige Anstoß zur Nebelbildung, so wäre bei gleichbleibendem Wasserdampfdruck des Trägergases (der bei diesen Versuchen als konstant anzusehen ist) kein Grund dafür vorhanden, daß die Teilchenzahl in der Mitte des untersuchten Intervalles ansteigt. Vielmehr müßte sie annähernd für sämtliche Erzeugungssäuren bei einer gleichbleibenden Erzeugungsart konstant bleiben. Es wäre sogar zu erwarten, daß die primäre Teilchenzahl für feucht abgeblasene Nebel höher liegt, weil eine größere Möglichkeit zur Keimbildung vorhanden ist.

Eine Erklärung für meine Meßergebnisse ergibt sich aus den Theorien A. Volmers (43) über die Keimbildung.

Nach Volmer bildet sich ganz allgemein ein homogenes disperses System aus einer übersättigten Gasphase durch spontane Molekülanhäufung. Diese Molekülaggregate, deren Zahl und Größe von dem Grad der Übersättigung abhängen, bezeichnet Volmer als „Keime". Nach einer quantitativen Beziehung von W. Thomson (44) gehört zu jedem Übersättigungsgrad ein bestimmter Radius der Keime, und zwar sind zur Bildung sehr kleiner Keime sehr große Übersättigungen erforderlich.

Diese Keimbildungsbedingungen sind experimentell bisher nur an Ausgangssystemen überprüft worden, die aus einer Phase mit zwei Komponenten bestanden, z. B. an übersättigten Lösungen oder an übersättigten Dämpfen. Darin liegt der Unterschied gegenüber der hier zu behandelnden Aerosolbildung, bei der die Entstehung der neuen flüssigen Phase im Gasraum aus zwei Komponenten durch eine chemische Reaktion erfolgt, während bei den bisher ausgeführten Keimbildungsuntersuchungen nur physikalische Vorgänge zur Erzeugung der Übersättigung herangezogen wurden. Die Art der Erzeugung der Übersättigung scheint aber für die von Volmer u. a. abgeleiteten Beziehungen nicht von Bedeutung zu sein. Diese müssen daher auch für die Aerosolbildung vom gasförmigen Einphasensystem Luft—SO_3Dampf—Wasserdampf zum Zweiphasensystem H_2SO_4—Luft bzw. Oleum—Luft gelten.

Aus den Ableitungen Volmers folgt unter anderem, daß die Keimzahl mit steigender Übersättigung bis zu einem Maximalwert anwächst, um nachher bei weiterer Übersättigung auf Null abzufallen. Der Kurvenverlauf ist hier ähnlich dem einer Maxwellschen Verteilungskurve. Von Stranski und Totomanow (45) ist ein derartiges Keimzahlmaximum an Natriumbromid-Lösungen und an sublimiertem HgJ_2 nachgewiesen worden.

Daß ein derartiges Teilchenzahlmaximum auch bei Kondensationsaerosolen auftritt, ist bisher noch nicht beobachtet worden. Ich glaube nun, daß durch

die von mir gefundenen Teilchenzahlkurven der Beweis erbracht worden ist, daß die Volmersche Theorie auch auf die Aerosolbildung anzuwenden ist.

Der Verlauf der Kurven in Fig. 8 erklärt sich dann durch das Anwachsen des Übersättigungsgrades mit steigendem SO_3-Dampfdruck. Das von der Theorie geforderte Keimzahlmaximum liegt für trocken abgeblasene Nebel bei einem SO_3-Gehalt von 45%.

Es ist also das Auftreten einer maximalen Keimzahl an einen ganz bestimmten Grad der Übersättigung gebunden. Beim trockenen Abblasen wird dieser Übersättigungsgrad durch Erhöhung der Oleumkonzentration erreicht. Man kann aber auch die Übersättigung dadurch erhöhen, daß der Raum, in dem sich das Aerosol bildet, mit solchen Stoffen erfüllt wird, die mit dem aerosolbildenden Stoff Reaktionsprodukte mit niedrigem Dampfdruck liefern. Das geschieht in diesem Fall durch das Abblasen mit feuchtigkeitsgesättigter Luft. Dadurch wird es erklärlich, daß bei dieser Erzeugungsart das Teilchenzahlmaximum bei einer Säure mit niedrigerem SO_3-Dampfdruck liegt, als beim trockenen Abblasen. Es ist vielleicht für das Auftreten der Teilchenzahlmaxima noch wichtig, daß in diesen Gebieten der SO_3-Dampfdruck besonders steil ansteigt, wie sich aus den Kurven der Elektrolytkonzentrationen ergibt. An den Stellen der extremen Werte der F- und T-Kurven der Fig. 8 besitzen die E-Kurven einen Wendepunkt.

Es gibt noch eine dritte Möglichkeit, den Übersättigungsgrad zu erhöhen. Diese besteht in der Steigerung des SO_3-Dampfdruckes durch Temperaturerhöhung der Erzeugungssäure. Bläst man also aus erwärmtem Oleum ab, so muß auch hier eine Verschiebung des Teilchenzahlmaximums nach niederen SO_3-Konzentrationen eintreten. H. Remy hat tatsächlich bei Absorptionsmessungen an Schwefelsäurenebeln (46) gefunden, daß das normalerweise bei 40%igem Oleum auftretende Absorptionsminimum dann um 4% in der SO_3-Konzentrationsachse nach links verschoben wurde, wenn man die Temperatur der Erzeugungssäure von 20° auf 40° erhöht. Wie im Abschnitt e (Absorption) nachgewiesen wird, steht das Absorptionsminimum mit dem Teilchenzahlmaximum in einem ursächlichen Zusammenhang. Dadurch erfährt die oben angenommene Beziehung des Teilchenzahlmaximums zum Übersättigungsgrad bei der Nebelbildung eine Bekräftigung.

Bemerkenswert ist bei den nach der Methode Remy erzeugten Nebelsystemen die hohe Teilchenzahl, die trotz der hohen Massenkonzentration noch eine Minute nach der Darstellung den Wert $1 - 7 \cdot 10^8$ besitzt. Bei den meisten bisher untersuchten Kondensationsaerosolen findet man etwa eine anfängliche Teilchenzahl von $2 - 5 \cdot 10^6$, unabhängig von der Natur der Massenkonzentration der Systeme. Die einzigen bisher untersuchten Aerosole mit derartig hohen Teilchenzahlen sind meines Wissens nur die amikroskopischen Schwefelsäurenebel von N. Fuchs und N. Oschman (27), die durch schnelles Vermischen zweier Luftströme mit H_2O- und SO_3-Dampf erzeugt wurden. Diese zeigten eine anfängliche Teilchenzahl von $2{,}3 \cdot 10^{10}$ bei einer Massenkonzentration von 0,5 mg/1000 cm³. Es ist anzunehmen, daß die Teilchenzahlen der nach der Methode Remy erzeugten Nebel, deren Massenkonzentration teilweise um das 500fache höher liegt als die der Aerosole der russischen Forscher, kurz nach der Darstellung der Nebel annähernd von derselben Größenordnung sind.

Eine Berechnung der anfänglichen Zahl der Primärteilchen ist unmöglich, da nach den bisherigen Messungen kein Anhaltspunkt für die genauen Werte der Koagulationskonstanten der Nebel verschiedener Konzentrationen zu ge-

winnen ist. Diese kann man erst ermitteln, wenn es gelingt, die Koagulation derartig hochkonzentrierter Nebel ultramikroskopisch zu verfolgen.

d) Teilchenradienkurven (Fig. 8).

Die Kurven für die Abhängigkeit der mittleren Teilchenradien nach einer Minute Lebensdauer von der SO_3-Konzentration ergeben sich aus den N- und M-Kurven. Die Maxima der N-Kurven prägen sich als Minima in der Teilchengröße an derselben Stelle der Oleumzusammensetzung aus, da r proportional der $\sqrt[3]{\frac{1}{N}}$ ist und die Massenkonzentrationskurven hier ziemlich stetig verlaufen.

Bemerkenswert ist neben dem großen Unterschied der Radien für T- und F-Nebel vor allem das Abfallen der Kurven bei den Anfangs- und Endkonzentrationen des untersuchten Oleumkonzentrationsintervalles. Es scheint so, als ob die Teilchengrößenkurven neben den scharfen Minima bei 42% und 45% SO_3 noch ein weiteres Minimum bei etwa 15% SO_3 und ein flaches Maximum bei 60% SO_3 besitzen. Man könnte geneigt sein, diesen Kurvenverlauf auf eine unzulängliche Meßgenauigkeit zurückzuführen. Besonders die in diesen Gebieten ziemlich ungenaue Teilchenzahlbestimmung kann leicht derartige Kurvenzüge vortäuschen. Eigentümlicherweise deuten die vollständig andersartig gewonnenen Meßpunkte für r des Teiles C dieser Arbeit auf einen ähnlichen Kurvenverlauf hin (siehe Fig. 5).

Zum Vergleich der nach den beiden Meßmethoden gewonnenen Teilchenradien ist die Kurve der Fig. 5 noch einmal punktiert in die Fig. 12 eingetragen. Bei Nebel aus niedrigprozentigem Oleum (bis 45% SO_3) liefert die Methode der Absinkgeschwindigkeit der oberen Nebelgrenze annähernd gleiche Teilchengrößen wie die Berechnung der mittleren Radien aus M und N. Auch das Minimum liegt am gleichen Ort. Sehr groß ist dagegen die Abweichung bei hohen Säurekonzentrationen. Die hier auftretende Differenz der Kurven mag noch etwas dadurch verstärkt worden sein, daß durch die ungenaue Teilchenzahlbestimmung die ausgezogene schwarze Kurve etwas zu hoch liegt und die punktierte Kurve infolge der nicht einwandfrei beobachteten Vorlaufzeit ein wenig zu niedrig. Immerhin übersteigen die Kurvenunterschiede die Meßfehlergrenzen. Das Ergebnis führt deshalb zu folgendem Schluß: Differieren die aus den Fallgeschwindigkeitsmessungen erhaltenen *kleinsten* Radien des Systems gegen die berechneten *mittleren* Radien aus der Zähl-Wägemethode um einen so hohen Betrag, so muß die Ursache in einer verstärkten Polydispersität in diesen Konzentrationsgebieten zu suchen sein. Das wird durch die Beobachtung bestätigt, die beim Auszählen der trocken, aus konzentriertem Oleum abgeblasenen Nebel gemacht wurde. Hier waren nämlich anfänglich neben großen, hell leuchtenden Teilchen auch eine Anzahl feiner Beugungsscheibchen im Gesichtsfeld des Ultramikroskops zu sehen. Mit zunehmendem Alter verschwand dieser Unterschied. Bei feucht abgeblasenen Nebeln ließ sich in dieser Hinsicht ultramikroskopisch keine Polydispersität beobachten.

Ein Unterschied in der Dispersität von Aerosolen mit niedriger und hoher Massenkonzentration ist auch schon von Winkel und Jander (47) an Arsentrioxyd-Aerosolen festgestellt und besprochen worden.

Es ist möglich, daß die hiermit bewiesene Polydispersität der hochkonzentrierten Nebel zum Teil die im Teil C festgestellte Agglomerationsbeschleunigung der Nebel aus hochkonzentriertem Oleum bedingte. Es geht nämlich auch

aus dem Koagulationsverlauf andersartiger, in dieser Hinsicht untersuchter Aerosole hervor, daß polydisperse Systeme wesentlich rascher koagulieren als isodisperse*.

e) Absorption von Schwefelsäurenebeln durch eine Drechsel-Waschflasche.

Die bisher ausgeführten Untersuchungen über die Absorption von Schwefelsäurenebeln beschränkten sich darauf festzustellen, wie weit der durch eine Flüssigkeit absorbierte Anteil von den rein äußerlichen Absorptionsbedingungen, wie Strömungsgeschwindigkeit, Blasengröße, durchperlte Schichthöhe, Art des Absorptionsgerätes usw. abhängt.

Im folgenden soll nun versucht werden, durch Kombination der hier aufgefundenen Nebeleigenschaften mit den gleichzeitig aufgenommenen Absorptionskurven der Fig. 11 Rückschlüsse zu ziehen auf den Mechanismus der Absorption.

Ein Nebelteilchen kann nur von der Absorptionsflüssigkeit aufgenommen werden, wenn es mit der Blasenwand in Berührung tritt. Wie oft dieser Vorgang während des Durchperlens der Blase durch die Absorptionsflüssigkeit eintritt, hängt von der Ortsveränderung des Teilchens in der Blase ab. Diese ist aber weitgehend von der Teilchengröße abhängig. Für kleine Teilchen geschieht sie durch Diffusion infolge der Brownschen Bewegung. Andererseits ist es möglich, daß Einzelteilchen infolge ihrer großen Masse in der Nebelblase sedimentieren bzw. durch Zentrifugalkräfte an die Blasenwand geschleudert werden.

Die Brownsche Verschiebung der kleinsten von mir beobachteten Teilchen mit $r = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm berechnet sich nach der Formel von Einstein und Smoluchowsky für die Diffusion eines kleinen sichtbaren Teilchens in der Zeiteinheit* zu $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm/sec, während die Fallgeschwindigkeit nach der Stokes-Cunninghamschen Formel für diesen Radius $11{,}9 \cdot 10^{-4}$ cm/sec beträgt. Das beweist, daß für die hier untersuchten Nebel der Hauptfaktor bei der Absorption keinesfalls in der Brownschen Beweglichkeit zu suchen ist, sondern vielmehr in Faktoren, die für die Ortsveränderung großer Teilchen in Frage kommen; das sind hier Turbulenz in der Blase und Sedimentation.

Daß die Teilchenradien mit der Absorption zusammenhängen, läßt ein Vergleich der Kurven der Fig. 11 u. 12 vermuten, weil beide Kurven einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen. Versucht man aber, die Absorption als Funktion der Teilchenradien darzustellen, so führt das zu einer Kurve, die deutlich zeigt, daß eine alleinige Abhängigkeit von der Teilchengröße nicht bestehen kann. Diese Kurve $C = f(r)$ ist in Fig. 14 wiedergegeben. Hieran ist ersichtlich, daß Nebel, die von gleicher Teilchengröße sind, die aber auf verschiedene Weise erzeugt wurden, vollständig verschiedene Absorptionswerte zeigen. Ebenso findet man auch nicht bei einer Erzeugungsart (F- oder T-Nebel) für gleiche Radienwerte gleiche Absorptionswerte.

---

* Siehe: Whytlaw-Gray, loc. cit. (6), Seite 49. Winkel u. Jander, loc. cit. (47).

** $\frac{x^2}{t} = \frac{RT.\,(1 + A.\,1/r)}{N.\,6.\,\pi.\,\eta.\,r}$

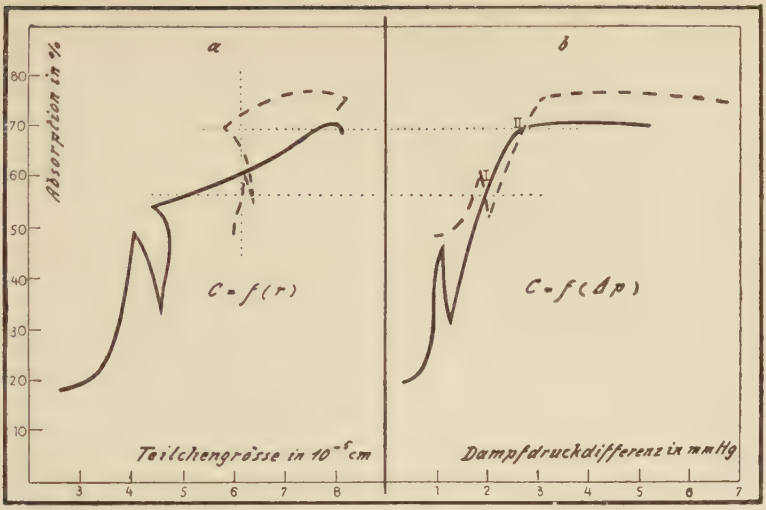

Fig. 14.
Abhängigkeit der Absorbierbarkeit von den Nebeleigenschaften.

Daraus ist zu schließen, daß neben der Teilchengröße noch andere Faktoren maßgebend für die Absorption sein müssen. Bedenkt man, daß während des Absorptionsvorganges die gemessene Teilchengröße, die hier zur Beurteilung herangezogen wurde, nicht konstant bleibt, sondern durch Wasserdampfkondensation anwächst, so kann man vermuten, daß die Zusammensetzung der Tröpfchen von Einfluß auf die Absorption sein kann. Es müssen dann nämlich diejenigen Nebel am besten absorbiert werden, deren Teilchen am schnellsten durch Wasseraufnahme anwachsen können. Das sind aber die Nebel, bei denen die Dampfdruckdifferenz zwischen Teilchenoberfläche und Absorptionsflüssigkeit am größten ist. Diese Dampfdruckdifferenz Δp des Tröpfchens gegen das reine Wasser ist in Tab. 7, Spalte 12, eingetragen. Sie ist aus der Tröpfchenkonzentration der Einzelteilchen berechnet. Der Einfluß des Krümmungsradius auf den Tröpfchendampfdruck ist nicht berücksichtigt, da die hierdurch bedingte Dampfdruckerhöhung bei Tröpfchen von $r = 1 \cdot 10^{-5}$ cm nur 1% ausmacht und die hier untersuchten Nebelteilchen größer sind. Fig. 14b zeigt ferner die Abhängigkeit der Absorption von Δp. Wie anzunehmen war, ist auch Δp nicht allein für die verschiedenen Absorptionswerte maßgebend. Es läßt sich aber zeigen, daß Δp von großem Einfluß auf die Nebelabsorption ist. Nimmt man z. B. die vier verschiedenen Nebel vom Teilchenradius $r = 6{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm mit den Absorptionswerten 55,0%, 60,3%, 65,0% und 72,2%, so können die höheren Absorptionswerte durch eine höhere Dampfdruckdifferenz bedingt worden sein. Die zu diesen Absorptionswerten gehörenden Δp-Werte findet man aus der Fig. 14b. Sie betragen in derselben Reihenfoleg 1,72, 2,15, 2,50 und 2,85 mm Hg. Für den Sonderfall, in dem Teilchenradien und Absorptionswerte zweier verschieden erzeugter Nebel gleich sind, müssen dann auch die Dampfdruckdifferenzen gleich sein. Diese Forderung trifft für den Schnittpunkt der ausgezogenen und gestrichelten Kurve der Fig. 14a zu.

Wenn die Teilchengröße und Dampfdruckdifferenz allein für die Absorption maßgebend sind, muß auch ohne weiteres aus meinen Messungen hervorgehen, daß für diejenigen Teilchen, für welche die Absorptionswerte und die Dampfdruckdifferenzen gleich groß sind, ebenfalls gleiche Teilchengrößen nachzuweisen sind. Nach Fig. 14b gibt es zwei derartige Punkte (Schnittpunkte der F- und T-Kurve). Der Vergleich der Teilchenradien für diese Punkte zeigt aber eine beträchtliche Abweichung der zugehörigen Werte voneinander. Dies führt zu dem Schluß, daß noch weitere, bisher unbekannte Faktoren von Einfluß auf die Absorption sein müssen.

Man kann deshalb bis jetzt aus diesen Untersuchungen nur den Schluß ziehen, daß die Absorption von Schwefelsäurenebeln bei sonst gleichen Versuchsbedingungen um so größer ist, je größer der Teilchenradius und je größer die Dampfdruckdifferenz zwischen Tröpfchen und Absorptionsmittel ist. Aus der Ähnlichkeit der Teilchenradienkurven mit den Absorptionskurven (Fig. 11 und 12) ist zu vermuten, daß der Teilchenradius den Hauptfaktor für die Größe der Absorption darstellt.

Wie weit die untersuchten Nebeleigenschaften quantitativ die Absorption beeinflussen, zeigt eine mathematische Behandlung des Absorptionsvorganges:

In der vorliegenden Arbeit ist die Absorption C ausgedrückt in Prozenten der Elektrolytkonzentrationsabnahme. Da man während der kurzen Zeit des Absorptionsvorganges die Agglomeration der Teilchen vernachlässigen kann, kann man ohne Fehler für einen Nebel E proportional N setzen. Es wäre also in diesem Fall die Abnahme der Teilchenzahl beim Durchperlen der Nebel durch eine 7 cm hoch mit Wasser gefüllte Waschflasche:

$$-\frac{dC}{dt} = -\frac{dN}{dt}$$

oder für eine Blase:

$$= -\frac{dn}{dt} \qquad n = \text{Teilchenzahl pro Blase.}$$

Für die benutzte Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm^3/min ist bei einer Weite des Einleitungsrohres von 0,5 cm nach H. Remy (5):

Blasenradius	0,43 cm
Blasenvolumen	0,33 cm^3
Blasenoberfläche	2,32 cm^2
Steigzeit der Blase in der Flüssigkeit	0,32 sec.

Die Absorption kann nur durch Bewegung der Teilchen an die Blasenwand erfolgen. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung ist aber für die hier untersuchten Nebelteilchen proportional r^2, gleichgültig, ob die Bewegungsursache der Teilchen die Erdbeschleunigung oder die Zentrifugalkraft ist. Deshalb ist die Abnahme der Teilchenzahl allgemein:

$$-\frac{dn}{dt} = f(n, r^2) = a \cdot n \cdot r^2$$

Der Teilchenradius wächst aber beim Aufsteigen der Blase durch Wasserdampfkondensation von dem gemessenen Anfangsradius r_0 zu:

$$r = r_0 + \frac{dr}{dt} \cdot dt \quad \text{an. d.h.}$$

$$-\frac{dn}{dt} = a.n.\,(r_0 + \frac{dr}{dt} \cdot dt)^2 \qquad (1)$$

Hierin ist:

$$\frac{dr}{dt} = f(\frac{dm}{dt})$$

$$\frac{dm}{dt} = f(\Delta p, r)$$

m = Masse des Einzelteilchens
Δp = Dampfdruckdifferenz zw. Tröpfchen u. Abs.flüss.

Der Massenzuwachs $\frac{dm}{dt}$ (= aufgenommene H_2O-Menge) kann nur durch Kondensation des aus der Blasenoberfläche hinzudiffundierten Wasserdampfes geschehen, da $\frac{dm}{dt}$ infolge Agglomeration wegen der sehr kurzen Steigzeit der Blase in der Absorptionsflüssigkeit zu vernachlässigen ist. Macht man ferner die vereinfachende Annahme, daß während dieser kurzen Zeit Δp und O (= Oberfläche des Einzelteilchens), die in Wirklichkeit eine Funktion von r sind, konstant bleiben, so ist:

$$\frac{dm}{dt} = b \cdot \Delta p \cdot 4\pi r_0^2,$$

da die kondensierte Wassermenge proportional Δp und der Teilchenoberfläche $O = 4\pi r_0^2$ ist. Die einem Einzelteilchen mit der Oberfläche O zugeführte Wassermenge in g berechnet sich nach der Nernstschen Diffusionsgleichung zu:

$$\frac{d(M \cdot 18)}{dt} = \frac{D}{R \cdot T} \cdot O \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \cdot 18 \qquad (2)$$

$M \cdot 18 = m$

$D_{H_2O\ \text{Luft}\ (16^0)} = 0{,}282\ \text{cm}^2/\text{sec}$

$\frac{\Delta p}{\Delta x}$ = Konzentrationsgefälle.

Drückt man die Masse des Nebelteilchens durch sein Volumen aus, so wird:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d(\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho)}{dt}$$

$$= b \cdot \Delta p \cdot 4\pi r_0^2$$

oder

$$\frac{dr^3}{dt} = \frac{dr^3}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} = 3r^2 \cdot \frac{dr}{dt}$$

$$\frac{dr^3}{dt} = \frac{3b}{\rho} \cdot \Delta p \cdot r_0^2$$

$$\int_{r_0}^{r} r^2 \cdot dr = \int_{t_1}^{t_2} \frac{b}{\rho} \cdot \Delta p \cdot r_0^2 \cdot dt$$

r_0 = Teilchenradius zur Zeit t_1.

Diese Gleichung integriert, ergibt

$$r = 3 \left[\frac{b}{\rho} \cdot \Delta p \cdot (t_2 - t_1) \cdot r_0^2 + \frac{r_0^3}{3} \right]^{1/3} \qquad (3$$

Aus Gleichung (1) folgt:

$$- \frac{dn}{n} = a \left[r_0^2 + 2r_0 \cdot \frac{dr}{dt} \cdot dt + \left(\frac{dr}{dt} \cdot dt\right)^2 \right] dt$$

Durch Integration ergibt sich, da $\int_{r_0}^{r} \frac{dr}{dt} \cdot dt = r - r_0$, aus (3):

$$- \ln \frac{n_2}{n_1} = a \cdot (t_2 - t_1) \left[\sqrt[3]{\frac{3b}{\rho} \cdot r_0^2 \cdot \Delta p \cdot (t_2 - t_1) + r_0^3} \right]^2$$

$$- \ln \frac{n_2}{n_1} = 2{,}303 \cdot \log \frac{n_2}{n_1}$$

$$= 2{,}303 \cdot \left(- \log \frac{100 - C}{100} \right)$$

(Siehe H. Remy [5])

$$- \log \frac{100 - C}{100} = \alpha (t_2 - t_1) \left[\frac{3b}{\rho} \cdot r_0^2 \cdot \Delta p (t_2 - t_1) + r_0^3 \right]^{2/3} \qquad (4)$$

$$\alpha = \frac{a}{2{,}303}$$

Diese Gleichung (4) gestattet es, für die experimentell bestimmten Größen Δp und r_0 die Absorption in der Steigzeit $(t_2 - t_1)$ zu berechnen, wenn die beiden unbekannten Koeffizienten α und b durch ein Näherungsverfahren aus der experimentell gefundenen Absorptionskurve (Fig. 12) ermittelt worden sind.

Es kann nun aber während des Aufsteigens der Nebelblase der Massenzuwachs des Einzelteilchens

$$dm = \frac{3b}{\rho} \cdot r_0^2 \cdot \Delta p \cdot (t_2 - t_1) \cdot \frac{4}{3} \pi \rho \qquad (5)$$

nie größer werden als die gesamte, während dieser Zeit in die Blase diffundierte Wassermenge dividiert durch die Teilchenzahl pro Blase. Diese Menge ergibt sich aus Gl. (2), wenn man darin O = Blasenoberfläche und $\Delta x = \frac{1}{4} R_B$ (R_B = Blasenradius) setzt, und wenn man die Gleichung in der Form schreibt:

$$G = \frac{18 \cdot \Delta M}{N \cdot V_B} = \frac{D}{R \cdot T} \cdot O \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \cdot (t_2 - t_1) \cdot \frac{18}{N \cdot V_B}$$

G = von der Blase aufgenommene Wassermenge.
N = Teilchenzahl pro cm^3.
V_B = Blasenvolumen.

Es darf also der Klammerausdruck der Gl. (4) nie einen Höchstwert überschreiten, der durch die Diffusionsgleichung gegeben ist. Tritt dies ein, so muß bei der Berechnung der Absorption gesetzt werden:

$$\left[\frac{3b}{\rho} \cdot r_0^2 \cdot \Delta p \cdot (t_2 - t_1)\right] = \frac{D}{RT} \cdot O \cdot \frac{4 \cdot \Delta p}{R_B} \cdot (t_2 - t_1) \cdot \frac{18}{N \cdot V_B} \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot \rho}$$

$$= 1{,}38 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\Delta p}{N}$$

Δp in mm Hg

$\rho = 1$

Aus der Kurve für T-Nebel der Fig. 12 ergab sich $b = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$ und $\alpha = 2{,}68 \cdot 10^8$. Daraus ist ersichtlich, daß der Höchstwert der Wasseraufnahme erreicht ist, wenn

$$r_0^2 \geq \frac{7{,}77 \cdot 10^{-2}}{N}$$

ist (aus G. [6]);

das trifft aber für alle hier untersuchten Nebelsysteme zu. Es muß deshalb für sämtliche Berechnungen der Absorption der Höchstwert der Wasserdampfaufnahme $= 1{,}38 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\Delta p}{N}$ eingesetzt werden.

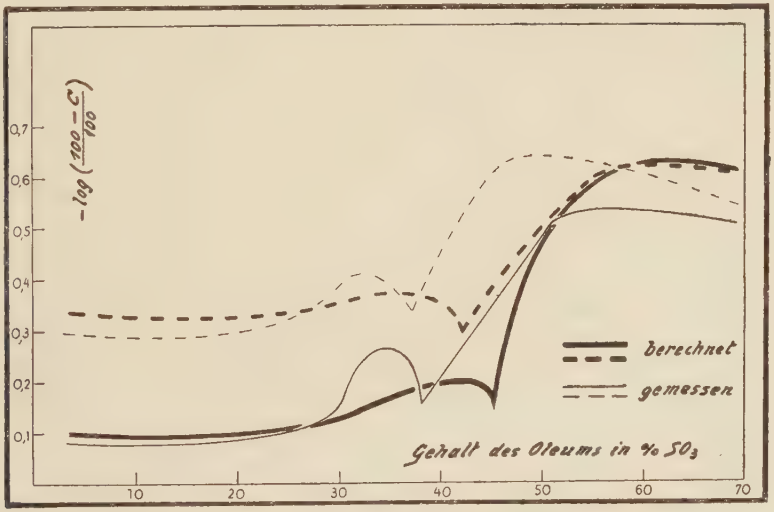

Fig. 15.

Berechnete Absorbierbarkeit.

In Fig. 15 sind neben den dünn gezeichneten, experimentell bestimmten Absorptionskurven* die aus Gl. (4) errechneten Absorptionskurven eingezeichnet. Letztere stimmen in ihrer Kurvenform und in der Größenordnung der Absorptionswerte ganz gut mit den gemessenen Absorptionswerten überein.

*Die Absorptionswerte C der Tab. 7 sind hier auf $-\log \frac{100 - C}{100}$ umgerechnet.

Sie zeigen aber in einem wesentlichen Punkt, nämlich in der Lage der Minima bzw. der Maxima eine unbefriedigende Abweichung voneinander. Eine derartig große Verschiebung der Extremwerte kann unmöglich durch Versuchsfehler bedingt worden sein. Es wurde nämlich bei der Aufnahme der Absorptionskurve besonders sorgfältig darauf geachtet, daß die hierbei verwendeten Nebel genau das gleiche Alter hatten wie bei der Feststellung der anderen Nebeleigenschaften. Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß die Maxima und Minima der Teilchenradienkurven, welche die Lage der Extremwerte in den berechneten Absorptionskurven bedingen, nach zwei verschiedenen Meßmethoden an ein und derselben Stelle gefunden wurden (siehe Fig. 12).

Die hier auftretende Verschiebung wird ihre Ursache in einer bisher noch nicht bekannten Eigenschaft der Nebel, wahrscheinlich aber in einer noch nicht berücksichtigten Besonderheit des Absorptionsvorganges haben.

III. ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde die Abhängigkeit verschiedener Eigenschaften von Schwefelsäurenebeln, die durch chemische Kondensation erzeugt wurden, von ihren Erzeugungsbedingungen untersucht.

Dabei stellte es sich heraus, daß durch Änderung der Konzentration der Erzeugungssäure und durch Änderung des Wasserdampfdruckes des Trägergases Nebel erzeugt werden können, deren Teilchenradien zwischen $3—8 \cdot 10^{-5}$ cm schwankt.

Trotz der hohen Massenkonzentration von 20—350 g pro m^3 zeigen die Nebel eine Minute nach der Entstehung noch die außerordentlich hohe Teilchenzahl von $1—7 \cdot 10^8$ Teilchen pro cm^3.

Ein Vergleich der kleinsten Teilchenradien mit den mittleren Teilchenradien ergibt für Nebel mit niedrigen Konzentrationen einen erstaunlich hohen Grad der Isodispersität. Hochkonzentrierte Nebel erscheinen polydispers.

Die Agglomeration der Schwefelsäurenebel folgt nicht mehr den Smoluchowskyschen Gesetzen. Die Agglomerationsgeschwindigkeit ist abhängig von der Teilchengröße. Die Teilchengröße erreicht nach einer gewissen Zeit für sämtliche Nebel einen konstanten Endwert mit $r = 9{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm.

Die Elektrolytkonzentration und die Massenkonzentration der Nebel steigt mit zunehmendem SO_3-Gehalt der Erzeugungssäure. Die Teilchenzahlen zeigen für mittlere SO_3-Konzentrationen ein Maximum. Das wird als eine bisher für Aerosole nicht nachgewiesene Bestätigung der Volmerschen Keimbildungstheorie angesehen.

Die Extremwerte in den Kurven der Nebeleigenschaften können nicht als Existenzbeweis für SO_3-Hydrate des zur Erzeugung verwendeten Oleums angesehen werden.

Nebel in wasserdampfgesättigter Asmosphäre sind instabil. Die Wasseraufnahme eines Nebelsystems ist unter sonst gleichen äußeren Bedingungen um so größer, je größer die Wasserdampfdruckdifferenz zwischen Nebeloberfläche und Sättigungswasser ist und je größer die Anzahl der Teilchen in der Raumeinheit ist.

Die Absorption von Schwefelsäurenebeln beim Durchperlen durch eine Flüssigkeitsschicht ist unter sonst gleichen äußeren Absorptionsbedingungen um so größer, je größer der Teilchenradius und je größer die Dampfdruckdifferenz zwischen Einzelteilchen und Absorptionsflüssigkeit ist.

Die mathematische Behandlung des Absorptionsvorganges zeigt bei einem Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen, daß neben den hier betrachteten noch weitere absorptionsbeeinflussende Faktoren bestehen müssen.

LITERATURVERZEICHNIS.

(1) *H. Remy* u. *K. Holthusen*, Kolloid-Z. 67, 167 (1934).
(2) *H. Remy* u. *E. Vick*, Kolloid-Z. 68, 22 (1934).
(3) *H. Remy* u. *C. Behre*, Kolloid-Z. 71, 129 (1935).
(4) *H. Remy* u. *W. Seemann*, Kolloid-Z. 72, 4 (1935).
(5) — Kolloid-Z. 72, 279 (1935).
(6) *Whytlaw-Gray*, Smoke, London 1932, S. 94 ff.
(7) loc. cit. (3), S. 129.
(8) *N. Fuchs*, Acta Physicochimica U.R.S.S., Vol. VI, 143 (1937).
(9) *W. T. Richards*, J. Am. Chem. Soc. 54, 479 (1932).
(10) *Townsend*, Proc. Cambr. Phil. Soc. 9, 333 (1897).
(11) *H. Remy*, Z. f. anorg. Chem. 138, 167 (1924).
(12) *F. v. Hahn*, Dispersoidanalyse, Dresden 1928, S. 258.
(13) loc. cit. (12), S. 254.
(14) *Treadwell*, Lehrb. d. anal. Chem. II, Leipzig 1930, S. 496.
(15) loc. cit. (6), S. 15.
(16) *Winkel* u. *Jander*, Schwebstoffe in Gasen, Stuttgart 1934, S. 36.
(17) loc. cit. (16), S. 36 f.
(18) *Knietsch*, Ber. 34, 4106 (1901).
(19) — Ber. 34, 4100 (1901).
(20) loc. cit. (6), S. 57 ff.
(21) loc. cit. (6), S. 65 u. S. 46.
(22) loc. cit. (17), S. 44.
(23) *M. Pirani*, Graph. Darstellung, Leipzig 1931, S. 22.
(24) loc. cit. (16), S. 48 f.
(25) loc. cit. (8), S. 154.
(26) *H. Finnern*, Diss.: Absorptionsmessungen und Konzentrationsbestimmungen an Nebeln, Hamburg 1926.
(27) *N. Fuchs* u. *N. Oschman*, Acta Physicochimica U.R.S.S., Vol. III, 61 (1935).
(28) *Whytlaw-Gray* a. o., Trans. Farad. Soc., "Disperse Systems in Gases", S. 1055.
(29) loc. cit. (6), S. 20.
(30) loc. cit. (6), S. 32 f.
(31) loc. cit. (6), S. 26.
(32) loc. cit. (27), S. 71.
(33) *Wiegener* u. *Russel*, Kolloid-Z. 52, 189 (1930).
(34) *Dooley* u. *Goodeve*, Trans. Farad. Soc., "Disperse Systems", 1209 (1936).
(35) *N. Fuchs*, Acta Physicochimica U.R.S.S. Vol. III, 827 (1935).
(36) *Kohlrausch-Holborn:* Leitvermögen d. Elektrolyte, 2. Aufl., S. 168.

(37) loc. cit. (19), S. 4100.
(38) *Andrejew* u. *Kibirkschtis*, Kolloid-Z. 77, 299 (1936).
(39) *Townsend*, Proc. Camb. Phil. Soc., 10, 32 (1900).
(40) *Rothmund*, Z. f. Elektrochem. 23, 170 (1917).
(41) loc. cit. (27) u. loc. cit. (34).
(42) *Abegg*, Handbuch d. Anorg. Chem. IV_1, S. 453.
(43) *A. Volmer*, Z. phys. Chem. 170, 273 (1934).
(44) Winkel u. Witt, Z. angew. Chm. 49, 405 (1936).
(45) *Stranski* u. *Totomanow*, Z. phys. Chem. A 163, 399 (1932).
(46) loc. cit. (3), S. 171.
(47) *Winkel* u. *Jander*, Kolloid-Z. 65, 290 (1933).

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 12. September 1912 als Sohn des Marine-Ingenieurs Heinrich W i l k e in Wilhelmshaven geboren. In Hamburg besuchte ich die Oberrealschule St. Georg, die ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Seit dem Sommer-Semester 1932 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Hamburg, an der ich im Februar 1934 mein 1. Verbandsexamen bestand. Nach dem fünften Studiensemester meldete ich mich als Freiwilliger zum Heeresdienst, aus dem ich im Oktober 1935 als R.O.A. entlassen wurde. Nach wiederaufgenommenem Studium bestand ich Ostern 1936 mein 2. Verbandsexamen. Im Anschluß an eine Übung bei der Nebelabteilung der Wehrmacht begann ich im Juli 1936 die vorliegende Arbeit.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten: Harteck, Jantzen, Knauer, Koch, Frers, Rabe, Raethjen, Remy, Schlubach und Stern.

Herbert Wilke.